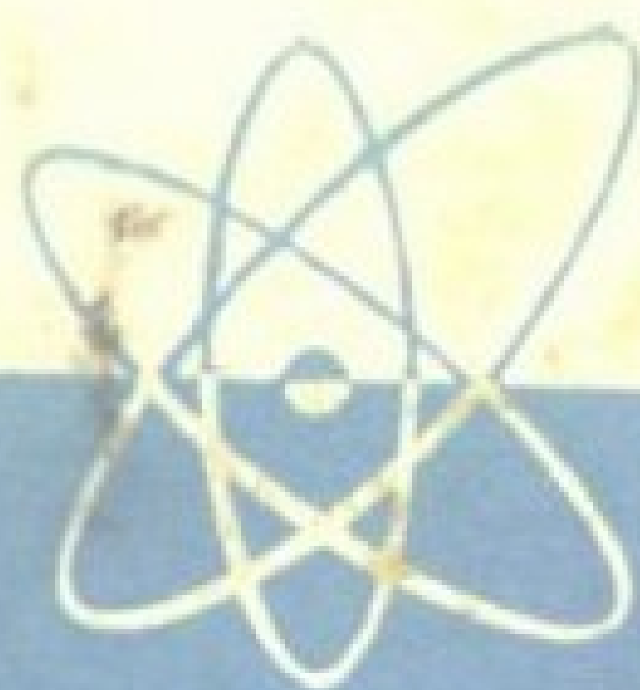
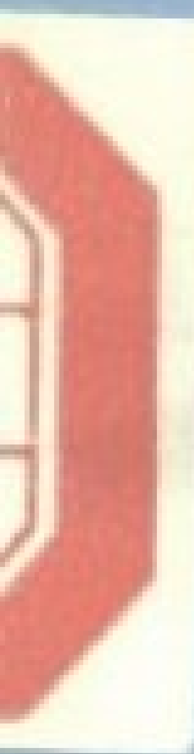


现代物理学丛书

群论及其在物理学中的应用

谢希德 蒋 平 陆 奋 编著



科学出版社

现代物理学丛书

群论及其在物理学中的应用

谢希德 蒋 平 陆 奋 编著

科 学 出 版 社

内 容 简 介

群及其表示理论是处理具有一定对称性的物理体系的一种有力工具、本书在论述群及其表示理论的基础上，着重介绍群论在原子、分子和晶体等物理体系中的应用．全书共分五章，包括群和群表示的基本理论、群表示与薛定谔方程、完全转动群的不可约表示和角动量、群论在原子结构方面的应用及空间群的表示与应用．

本书可供大专院校物理系及有关专业的教师、研究生和高年级学生参考．

现代物理学丛书

群论及其在物理学中的应用

谢希德 蒋 平 陆 奋 编著

责任编辑 王昌泰

科学出版社 出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1986年 8 月第 一 版 开本：850×1168 1/32

1986年 8 月第一次印刷 印张：15

印数：精 1—1,800 插页：精 3 平 2

平 1—2,500 字数：396,000

统一书号：13031・3234

本社书号：4610・13—3

定价：布脊精装：5.05 元

平 装：4.25 元

《现代物理学丛书》编委会

前　　言

群及其表示理论，作为数学的一个分支，是处理具有一定对称性的物理体系的一种有力工具．利用群论方法，可以直接对体系的许多性质作出定性的了解，可以简化复杂的计算，也可以预言物理过程的发展趋向． 作为一门课程，《群论及其在物理学中的应用》也应是物理系研究生的必读课程或高年级大学生的选修课程．本书正是为了适应这一需要而编写的．

本书是在历年复旦大学物理系部分研究生使用的讲义基础上经补充、修订而成的．全书共分五章．第一章从群的基本性质开始，介绍了群的表示理论，并且相当详细地介绍了三十二个晶体点群的对称操作．第二章在了解不可约表示基矢性质的基础上，主要分析薛定谔方程的对称性，并且具体讨论了群论在矩阵元计算、组成杂化轨道以及分子正则振动等方面的应用．此外，作为微扰算符影响的具体例子，介绍了完全转动群的不可约表示按点群的简约．第三章，在详细讨论完全转动群的不可约表示之后，介绍了其在角动量耦合以及不可约张量算符方面的应用，同时还介绍了双点群的性质和时间反演对称性． 第四章在微扰理论的体系中，应用群论分别讨论计入电子间的库仑相互作用，自旋-轨道耦合，具有一定对称性的晶体场，外磁场以及超精细结构等因素的影响后原子状态的变化，集中介绍群论在原子体系中的应用．最后一章则在详细讨论空间群及其不可约表示的基础上，介绍群论在晶体能带理论和晶格振动方面的应用．限于篇幅，排列群在本书中只作为群的一个具体例子提及，而并未作专门的详细讨论．在每章正文后面均附有主要的参考资料目录以及一定数量的习题，以便帮助读者比较深入地掌握有关内容．

作为一门研究生课程使用的教材，本书的内容是建立在大学

物理系毕业生的知识水平基础之上的．因此，对其他方面的读者，在阅读本书时要求具有初等量子力学和固体物理学的知识基础．

在本书编写过程中，得到了科学出版社的热情支持，陆栋同志详细地阅读了全部书稿，提出了许多宝贵的意见，给编者以很大帮助，曹佩芳同志草绘了全部插图，在此一并志谢．

编　者

一九八四年七月

目　录

第一章　群和群表示

本章将介绍群和群表示的基本定义、性质以及有关的基本定理．先从抽象群的定义和性质出发，逐步介绍同晶体性质有关的点群，最后介绍有关群表示的重要的基本定理．在叙述中对于线性代数中已介绍过的基本定理不再证明，而只是引用其结果．

§1.1　群的定义和有限群的几个性质

1.1.1　群的定义

凡是满足下面几个条件的元素集合或操作集合均称为群，常以 G 表示．如果用 A_1，A_2，$\cdots$等表示群 G 中所包含的元素或操作，即 $A_i \in G$，$i=1,2,\cdots$，或集合 $\{A_i\}$ 必须满足下述条件：

（1）群中任何一对操作或元素 A_i 与 A_j 的乘积 A_k 是唯一的和单值的，A_k 仍是集合中的一个操作或元素，

$$A_iA_j = A_k,\ i=j \text{ 或 } i \neq j. \tag{1.1-1}$$

（2）群中的元素集合一定要包含不变元素（或操作），常以 E 表示，$E \in G$，E 具有下列特性：

$$EA_i = A_iE = A_i, \tag{1.1-2}$$

其中 $A_i \in G$ 是群 G 中的任何一个元素．

（3）任意三个元素（或操作）的乘积满足组合定则

$$(A_iA_j)A_k = A_i(A_jA_k). \tag{1.1-3}$$

（4）如果群中包含元素 A_i，也一定包含 A_i 的逆元素 A_i^{-1}，

$$A_iA_i^{-1} = A_i^{-1}A_i = E. \tag{1.1-4}$$

在这里应该指出，条件（1）所得的乘积 A_k 与 A_i 及 A_j 的次序有关，$A_iA_j = A_k$ 意味着 A_j，A_i 依次作用的结果与 A_k 的作用相同，如果 $A_iA_j = A_jA_i$，则元素 A_i 与 A_j 是对易的．在一般情况

下，群中的任何两个元素 A_i 与 A_j 不一定对易.

在本书中以 G 代表群，属于群 G 的元素（或操作）$A_i(i=1,2,\cdots)$ 用 $A_i \in G$ 来标志.

如果群 G 的元素（或操作）的个数是有限的，这个群称为有限群. 在本书中我们主要讨论有限群.

1.1.2 有限群的基本性质

(1) *群阶*　有限群中各不相同元素的数目称为群阶，用 g 表示.

(2) *乘积表*　常用乘积表来记述群中所有元素(或操作)之间的乘积，表 1.1-1 给出一个六阶群的乘积表.

表 1.1-1　六阶群的乘积表

	E	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5
E	E	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5
A_1	A_1	E	A_4	A_5	A_2	A_3
A_2	A_2	A_5	E	A_4	A_3	A_1
A_3	A_3	A_4	A_5	E	A_1	A_2
A_4	A_4	A_3	A_1	A_2	A_5	E
A_5	A_5	A_2	A_3	A_1	E	A_4

可以看出，表中的每一行及每一列中，各元素只出现一次. 这是一个很明显的定理，可以很容易得到证明，因为如果某个元素在表中出现两次，

$$A_iA_j = A_k$$

和

$$A_iA_l = A_k,\ A_l \neq A_j,$$

则

$$A_i^{-1}A_iA_j = EA_j = A_j = A_i^{-1}A_k, \tag{1.1-5}$$

$$A_i^{-1}A_iA_l = EA_l = A_l = A_i^{-1}A_k. \tag{1.1-6}$$

由于 A_i^{-1} 也是群 G 中的元素，以上两式表明两个元素的乘积不是单值的，显然与群的定义(1)相违背.

(3) *元素的阶*　如果 $A_i \in G$，则满足 $A_i^a = E$ 的最小正整

数 α 称为元素 A_i 的阶. 在表(1.1-1)所示的六阶群中,由于

$$A_1^2 = A_2^2 = A_3^2 = E,$$

所以 A_1, A_2, A_3 都是二阶的元素;

$$A_4^3 = A_5^3 = E,$$

A_4, A_5 都是三阶的元素.

(4) 共轭元素　如果 A_i, A_j, X 都是群 G 的元素, 则 $A_i \in G, A_j \in G, X \in G$, 如果

$$XA_iX^{-1} = A_j, \tag{1.1-7}$$

则元素 A_j 称为 A_i 的共轭元素. 显然,群的任一元素 A_i 是自身的共轭元素.

$$EA_iE^{-1} = A_i. \tag{1.1-8}$$

又如

$$A_i = X^{-1}A_jX. \tag{1.1-9}$$

设　$X^{-1} = Y$, $Y \in G$, $X = Y^{-1}$,

则式(1.1-9)可写成

$$YA_jY^{-1} = A_i, \tag{1.1-10}$$

元素 A_j 也是 A_i 的共轭元素,因此共轭关系是相互的.

如果 A_i 与 A_j 互为共轭, A_j 与 A_k 互为共轭, 则 A_i 也与 A_k 互为共轭. 这个性质可以证明如下: 因为

$$XA_iX^{-1} = A_j, \qquad X \in G, \tag{1.1-11}$$

$$YA_jY^{-1} = A_k, \qquad Y \in G, \tag{1.1-12}$$

$$YA_jY^{-1} = YXA_iX^{-1}Y^{-1} = YXA_i(YX)^{-1}. \tag{1.1-13}$$

令

$$YX = Z, \; ZA_iZ^{-1} = A_k, \tag{1.1-14}$$

由 $Y \in G, X \in G$ 知 $Z \in G$,因此 A_i 也与 A_k 互为共轭,这个性质又称为共轭的传递性.

(5) 类　群中彼此共轭的元素组成类, 仍以表 1.1-1 所示的六阶群为例,根据乘积表,可得到下面的结果:

$$EA_1E^{-1} = A_1,\quad EA_4E^{-1} = A_4,$$
$$A_1A_1A_1^{-1} = A_1,\quad A_1A_4A_1^{-1} = A_5,$$
$$A_2A_1A_2^{-1} = A_3,\quad A_2A_4A_2^{-1} = A_5,$$
$$A_3A_1A_3^{-1} = A_2,\quad A_3A_4A_3^{-1} = A_5,$$
$$A_4A_1A_4^{-1} = A_2,\quad A_4A_4A_4^{-1} = A_4,$$
$$A_5A_1A_5^{-1} = A_3,\quad A_5A_4A_5^{-1} = A_4.$$

因此，在这个六阶群中，$A_1A_2A_3$ 组成一类，A_4A_5 组成另一类，不变元素 E 则自成一类，可表示成

$$C_1 = E,\ C_2 = \{A_1, A_2, A_3\}, C_3 = \{A_4, A_5\}. \quad (1.1\text{-}15)$$

同类的元素有相同的阶．因为

$$(XA_iX^{-1})^n = XA_iX^{-1}(XA_iX^{-1})\cdots(XA_iX^{-1})$$
$$= XA_i^nX^{-1} = XEX^{-1} = E,$$

即如 $A_i^n = E$，则$(XA_iX^{-1})^n$ 也等于 E，从而证明了 A_i 与其共轭元素 XA_iX^{-1} 有相同的阶．

§1.2 子群和商群

1.2.1 子群的定义

如果在群G的元素集合中能找到某一部分元素，则称为子集合 H，用符号 $H\subset G$ 来表示，而且子集合H的元素组成群，则H称为G的子群．如果子集合H是G的子群，H的元素只要满足下面的两个条件：

(I) H中的任何两个元素的乘积仍在H之中；

(II) H中的每一个元素的逆元素仍在H之中．

由于 $H\in G$，G中的元素的乘积满足组合定律，因此H的元素必然满足 §1.1 所给的条件(3)，在这里不必重复．同时，由于上述条件(I)、(II)以及逆元素的定义，子集合也必包含不变元素 E．如G是有限群，对G中任何一个阶为 n 的元素 A_i，下列关系就成立：

$$A_i^n = A_iA_i^{n-1} = E = A_i^{n-1}A_i,$$

即 A_i 的逆元素是 A_i^{n-1}，因此子集合H的元素只要满足本节所述

的条件(I)，也必然满足条件(II).

以表1.1-1的六阶群为例，子集合$\{E,A_1\}$、$\{E,A_2\}$、$\{E,A_3\}$及$\{E,A_4,A_5\}$都是G的子群.可以按照类的定义将子群的元素分类，容易证明子群$\{E,A_4,A_5\}$中的三个元素各成一类，而在群G中A_4,A_5是同类的，由此可知在群G中同属一类的元素，在子群H中不一定再属同一类.

1.2.2 陪集的定义和有关的定理

(1) 定义　设子群$H\subset G$，H的元素集合是$\{E,B_1,B_2,\cdots\}$如有$N\in G$，但不在H中，则集合$\{NE,NB_1,NB_2\cdots\}$称为元素N所产生的子群H的左陪集，而集合$\{EN,B_1N,B_2N\cdots\}$称为元素N所产生的子群H的右陪集.

(2) 有关陪集的几个定理

定理一　陪集中的元素互不相同，也不同于子群的元素.

证　(i) 如果$NB_i=NB_j$，则$B_i=B_j$与子群的定义不符合，因此$NB_i\neq NB_j$.

(ii) 如果$NB_i=B_k$，$B_k\in H$，则$N=B_kB_i^{-1}$，即$N\in H$，与陪集的定义不符，因此NB_i不可能是H中的元素.

定理二　同一个子群的两个右陪集(或左陪集)的元素完全相同，或完全不相同.

证　设$H\subset G$，H的元素是$\{E,B_1,B_2,\cdots\}$. 如$X\in G$，$Y\in G$，由X产生的右陪集是$\{EX,B_1X,B_2X\cdots\}$，由Y产生的右陪集是$\{EY,B_1Y,B_2Y\cdots\}$. 如果

$$B_kX=B_lY,$$

则$B_l^{-1}B_k=YX^{-1}$，由于$B_l^{-1}B_k\in H$，则$YX^{-1}\in H$.

根据乘积表的性质$\{EYX^{-1},B_1YX^{-1},B_2YX^{-1}\cdots\}$就是子群$H$，也就是说它的右陪集$\{EYX^{-1}X,B_1YX^{-1}X,B_2YX^{-1}X\cdots\}$与子集合$\{EX,B_1X,B_2X\cdots\}$完全相同，只是元素的排列次序可能不相同. 这也就证明了如

$$B_kX=B_lY,$$

则两个右陪集的所有元素完全相同．反之，可以证明，在两个陪集中如有一个元素不同，则所有元素都是不同的．

定理三 子群H的阶h是群G阶g的因子，$l=\frac{g}{h}$，整数l称为子群的指数．

在G中选元素X，X不在H中． 用X组成子群H的右陪集$\{EX,B_1X,B_2X\cdots\}$，我们用HX代表这个陪集．在G中如再选一个元素Y，Y不在H也不在右陪集HX中，则根据上述定理HY的元素集合与H和HX都完全不同，因此可将群的元素集合写成

$$\{G\}=\{H\}+\{HX\}+\{HY\}+\{HZ\}+\cdots,$$

即群的元素集合将在子群 $\{H\}$ 及其右陪集$\{HX\}\{HY\}$（或左陪集）…等出现，因此G的阶g是子群H的阶h的整数倍，$g=lh$．

例 对于表 1.1-1 所示的六阶群，已经指出$\{E,A_4,A_5\}$是一个子群，取其右陪集 $\{EA_1,A_4A_1,A_5A_1\}=\{A_1,A_3,A_2\}$ 和左陪集$\{A_1E,A_1A_4,A_1A_5\}=\{A_1,A_2,A_3\}$．这里，这两个陪集的元素集合是完全相同的．

1.2.3 内积与共轭子群

（1）*内积* 如果群G中有两组元素集合

$$\{X,Y,\cdots\},\{X',Y',\cdots\}.$$

$$\{X,Y,\cdots\}\cdot\{X',Y',\cdots\}$$
$$=\{XX',XY',\cdots YX',YY',\cdots\} \qquad (1.2\text{-}1)$$

称为两个集合的内积（又名正常乘积）．在式(1.2-1)右方的集合中只取不同的元素．

例 表 1.1-1 的六阶群中$\{A_1,A_2\}$和$\{A_3,A_5\}$的内积为$\{A_1,A_2\}\cdot\{A_3,A_5\}=\{A_5,A_3,A_4,A_1\}$．

（2）*共轭子群* 设子群$H_1\subset G$，$H_1=\{E,B_1,B_2\}$．如$X\in G$，取$H_2=XH_1X^{-1}$，即元素集合$\{XEX^{-1},XB_1X^{-1},XB_2X^{-1}\}$，那末$H_2$也是$G$的子群，并称之为$G$中$H_1$的共轭子群．

例 令表 1.1-1 中的子群$\{E,A_1\}=H_1$，取$X=A_4$，

$$A_4A_1A_4^{-1} = A_2, \ A_4EA_4^{-1} = E,$$

即 $\{E_1, A_2\} = H_2$ 是 H_1 的共轭子群，那么也可把 H_2 看成是 X 与 H_1X^{-1} 的内乘积，

$$H_2 = X \cdot H_1X^{-1}$$

1.2.4 不变子群(自轭子群或正则子群)

如果对于所有在 G 中的元素 X，元素集合 $X \cdot HX^{-1}$ 与 H 相同，则 H 称为不变子群，又名自轭子群或正则子群．显然，不变子群必包含 G 的一个或几个完全的类，可以证明表 1.1-1 所示的六阶群的子群 $\{E, A_4, A_5\}$ 即不变子群，下面证明几个与不变子群有关的重要定理．

定理一 不变子群的左陪集与右陪集相等．

证 这个定理也可看做是不变子群的定义． 如果 $H \cdot X = X \cdot H$，则 $H = X \cdot HX^{-1}$，这就是不变子群的定义． 反之，由于 $H = X \cdot HX^{-1}$，如

$$H = \{E, B_1, B_2, \cdots B_l\},$$

$$XH = \{XE, XB_1, XB_2, \cdots XB_l\},$$

$$XHX^{-1} = \{XEX^{-1}, XB_1X^{-1} \cdots XB_lX^{-1}\}$$

$$= \{E, B_1, B_2, \cdots B_l\},$$

因此可将右陪集的元素集合写成

$$HX = \{EX, B_1X, B_2X \cdots B_lX\}$$

$$= \{XEX^{-1}X, XB_1X^{-1}X, \cdots XB_lX^{-1}X\}$$

$$= \{XE, XB_1 \cdots XB_l\} = XH,$$

即证明了不变子群左陪集与右陪集有相同的元素集合． 表 1.1-1

表 1.2-1 商群乘积表

	H_N	C_N
H_N	H_N	C_N
C_N	C_N	H_N

表 1.2-2

	E	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
E	E	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
1	1	6	3	4	5	2	7	E	9	10	11	8	13	14	15	12	17	18	19	16	21	22	23	20
2	2	8	12	16	9	1	20	13	5	19	21	6	E	23	17	3	15	22	10	4	11	18	14	7
3	3	9	13	17	10	6	21	14	2	16	22	7	1	20	18	4	12	23	11	5	8	19	15	E
4	4	10	14	18	11	7	22	15	3	17	23	E	6	21	19	5	13	20	8	2	9	16	12	1
5	5	11	15	19	8	E	23	12	4	18	20	1	7	22	16	2	14	21	9	3	10	17	13	6
6	6	7	4	5	2	3	E	1	10	11	8	9	14	15	12	13	18	19	16	17	22	23	20	21
7	7	E	5	2	3	4	1	6	11	8	9	10	15	12	13	14	19	16	17	18	23	20	21	22
8	8	20	16	9	1	12	13	2	19	21	6	5	23	17	3	E	22	10	4	15	18	14	7	11
9	9	21	17	10	6	13	14	3	16	22	7	2	20	18	4	1	23	11	5	12	19	15	E	8
10	10	22	18	11	7	14	15	4	17	23	E	3	21	19	5	6	20	8	2	13	16	12	1	9
11	11	23	19	8	E	15	12	5	18	20	1	4	22	16	2	7	21	9	3	14	17	13	6	10

12	12	5	*E*	15	19	8	11	23	1	4	18	20	2	7	22	16	3	14	21	9	6	10	17	13
13	13	2	1	12	16	9	8	20	6	5	19	21	3	*E*	23	17	4	15	22	10	7	11	18	14
14	14	3	6	13	17	10	9	21	7	2	16	22	4	1	20	18	5	12	23	11	*E*	8	19	15
15	15	4	7	14	18	11	10	22	*E*	3	17	23	5	6	21	19	2	13	20	8	1	9	16	12
16	16	19	23	22	21	20	18	17	12	15	14	13	8	11	10	9	*E*	7	6	1	5	4	3	2
17	17	16	20	23	22	21	19	18	13	12	15	14	9	8	11	10	1	*E*	7	6	2	5	4	3
18	18	17	21	20	23	22	16	19	14	13	12	15	10	9	8	11	6	1	*E*	7	3	2	5	4
19	19	18	22	21	20	23	17	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	1	*E*	4	3	2	5
20	20	13	9	1	12	16	2	8	21	6	5	19	17	3	*E*	23	10	4	15	22	14	7	11	18
21	21	14	10	6	13	17	3	9	22	7	2	16	18	4	1	20	11	5	12	23	15	*E*	8	19
22	22	15	11	7	14	18	4	10	23	*E*	3	17	19	5	6	21	8	2	13	20	12	1	9	16
23	23	12	8	*E*	15	19	5	11	20	1	4	18	16	2	7	22	9	3	14	21	13	6	10	17

所示的六阶群的不变子群是$\{E, A_4, A_5\}$，取$X = A_1$，左陪集A_1H的元素集合是$\{A_1E, A_1A_4, A_1A_5\} = \{A_1, A_2, A_3\}$.

右陪集HA_1的元素集合是$\{EA_1, A_4A_1, A_5A_1\} = \{A_1, A_3, A_2\}$，二者完全相同.

这个定理也意味着不变子群做为一个整体与G中的任何一个元素对易.

定理二 不变子群的两个左陪集的内乘积也是一个左陪集.

证 根据内积的定义，$H \cdot H = H$.

令
$$XH \cdot YH = XYH \cdot H = (XY)H.$$
则
$$XY = Z, Z \in G,$$
$$XH \cdot YH = ZH,$$
而ZH是H的左陪集.

定理三 不变子群与其任何陪集的内乘积仍是该陪集本身.

证 $H \cdot XH = XHX^{-1}XH = XH$，因此在不变子群与其陪集的内乘积中，$H$的作用有如群$G$中不变元素的作用.

常用H_N表示某个群的不变子群，以区别于其他的子群.

1.2.5 商群

如将不变子群H_N及其所有不同的陪集H_NX_1，H_NX_2，$\cdots$等都看作元素，则这些元素也构成群，而元素之间的乘积则相应地为陪集之间的内乘积. 这一元素集合H_N，H_NX_1，$\cdots$称为商群. 由于$G = H_N + H_NX_1 + \cdots + H_NX_l$，故常以$G/H_N$表示商群.

在表(1.1-1)的六阶群的情形下，$H_N = \{E, A_4, A_5\}$为不变子群. 取$X = A_1$, $H_NA_1 = \{A_1, A_3, A_2\} \equiv C_N$，$H_N$和$C_N$就是商群的元素，$G = H_N + C_N$. 可将此商群的乘积列成表 1.2-1.

商群具有下列性质:

(1) 商群的不变元素即不变子群H_N;

(2) 如商群中有H_NU，也必有H_NU^{-1}，上例中

$$A_1 = A_1^{-1},\ H_NU = H_NU^{-1};$$

(3) 商群的阶等于不变子群的指数；

(4) 商群的元素包含不变子群及其所有的不同陪集.

例 如有一个24阶的群，乘积表如表1.2-2所示，为节省篇幅，表中只列出元素 A_i 的下标 i 的值，而不写出 A.

常把这个群称为 O 群. 由该表可以证明不变子群的元素集合为

$$H_N = \{E, A_6, A_{17}, A_{19}\},$$
$$H_N A_1 = \{A_1, A_7, A_{16}, A_{18}\} = A_N,$$
$$H_N A_2 = \{A_2, A_4, A_{20}, A_{22}\} = B_N,$$
$$H_N A_3 = \{A_3, A_5, A_{23}, A_{21}\} = C_N,$$
$$H_N A_8 = \{A_8, A_{10}, A_{13}, A_{15}\} = D_N,$$
$$H_N A_9 = \{A_9, A_{11}, A_{12}, A_{14}\} = E_N.$$

商群的乘积表可以表示为表1.2-3

表1.2-3 O群的商群乘积表

	H_N	A_N	B_N	C_N	D_N	E_N
H_N	H_N	A_N	B_N	C_N	D_N	E_N
A_N	A_N	H_N	C_N	B_N	E_N	D_N
B_N	B_N	D_N	E_N	A_N	C_N	H_N
C_N	C_N	E_N	D_N	H_N	B_N	A_N
D_N	D_N	B_N	A_N	E_N	H_N	C_N
E_N	E_N	C_N	H_N	D_N	A_N	B_N

可以看出，这个乘积表具有和一般的群相同的性质，实际上也是一个六阶群的乘积表.

§1.3 同构群与同态群，核

1.3.1 同构群

如有 G 和 G' 两个群，二者的元素集合分别为

$$G = \{E, A_1, A_2, \cdots, A_h\},$$
$$G' = \{E, A'_1, A'_2, \cdots, A'_h\},$$

二者的阶相同，而且在乘积表中元素之间保持一一对应的关系，例如在G中有 $A_iA_j = A_k$，则在 G' 中有 $A'_iA'_j = A'_k$. 具有以上性质的两个群是同构群.

1.3.2 同态群

如果群G的阶 g 不等于群 G' 的阶 g'，设 $g < g'$，且群G中的某个元素和 G' 的几个元素相对应，则称G和 G' 为同态群. 例如表 1.1-1 的六阶群同态于表 1.2-2 所示的O群，元素之间的对应关系如下：

$$E \longleftrightarrow H_N = \{E, A_6, A_{17}, A_{19}\};$$
$$A_1 \longleftrightarrow A_N = \{A_1, A_7, A_{16}, A_{18}\};$$
$$A_2 \longleftrightarrow C_N = \{A_3, A_5, A_{23}, A_{21}\};$$
$$A_3 \longleftrightarrow D_N = \{A_8, A_{10}, A_{13}, A_{15}\};$$
$$A_4 \longleftrightarrow B_N = \{A_2, A_4, A_{20}, A_{22}\};$$
$$A_5 \longleftrightarrow E_N = \{A_9, A_{11}, A_{12}, A_{14}\}.$$

1.3.3 核

群 G' 中与G的不变元素对应的元素集合是 G' 的不变子群，又称为G'同态于G的核，常用K表示. 商群 G'/K 与G同构，上例中 H_N 即核 K.

§ 1.4 群的矩阵表示与有关的定理

在本书中我们将用到简单的矩阵理论，所用的符号及简单的运算法则见本书的附录一.

1.4.1 群 G 的矩阵表示的定义

如果有一些n维的方矩阵 $D_1, D_2, \cdots, D_g$，其中包括单位矩阵 D_1，$D_1 = I$，则 $(D_1)_{ij} = I_{ij} = \delta_{ij}$. 每个矩阵的行列式$|D_k| \neq 0$，矩阵之间彼此的乘积关系与群$G$的元素 $E, A_2, A_3, \cdots$等一一

对应，这样的一组矩阵称为矩阵群，这个矩阵群与群 G 同构. 群 G 中的不变元素和矩阵群中的单位矩阵相对应，与逆元素相对应的矩阵就是与该元素相对应的矩阵的逆矩阵. 既然这个矩阵群与群 G 同构，就可以代表群 G 的性质，该矩阵群就是群 G 的矩阵表示，或简称为群 G 的表示.

1.4.2 么正矩阵群

如果 $\widetilde{D}^* \equiv D^+, D^+ = D^{-1}$，则根据矩阵的性质（见附录一），这样的矩阵称为么正矩阵. 如果矩阵群中的每个矩阵都是么正矩阵，则它们组成的群称为么正矩阵群.

1.4.3 可约表示，完全可约表示和不可约表示

令 $D(A_i)$ 代表与群 G 中元素 A_i 相对应的矩阵，如 $D(A_i)$ 具有形式

$$D(A_i) = \begin{pmatrix} D_1(A_i) & D_{12}(A_i) \\ 0 & D_2(A_i) \end{pmatrix}, \tag{1.4-1}$$

$D_1(A_i)$ 是 m 维方矩阵，$D_2(A_i)$ 是 $n-m$ 维的方矩阵，则

$$\begin{aligned} & D(A_1)D(A_2) \\ & = \begin{pmatrix} D_1(A_1) & D_{12}(A_1) \\ 0 & D_2(A_1) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} D_1(A_2) & D_{12}(A_2) \\ 0 & D_2(A_2) \end{pmatrix} \\ & = \begin{pmatrix} D_1(A_1)D_1(A_2) & D_1(A_1)D_{12}(A_2) + D_{12}(A_1)D_2(A_2) \\ 0 & D_2(A_1)D_2(A_2) \end{pmatrix}. \end{aligned} \tag{1.4-2}$$

如果

$$\left.\begin{aligned} & D(A_1)D(A_2) = D(A_3), \\ & D_1(A_1)D_1(A_2) = D_1(A_3), \\ & D_2(A_1)D_2(A_2) = D_2(A_3), \\ & D_1(A_1)D_{12}(A_2) + D_{12}(A_1)D_2(A_1) = D_{12}(A_3), \end{aligned}\right\} \tag{1.4-3}$$

则可将式(1.4-2) 写成

$$D(A_3) = \begin{pmatrix} D_1(A_3) & D_{12}(A_3) \\ 0 & D_2(A_3) \end{pmatrix}. \tag{1.4-4}$$

从上式和式(1.4-3)可以看出，$D_1(A_1)$，$D_1(A_2)$，$\cdots$可组成群G的m维表示，$D_2(A_1)$，$D_2(A_2)$，$\cdots$ 组成群G的$n-m$维表示。$D_1(A_i)$，$D_2(A_i)$ 的维数小于 $D(A_i)$ 的维数. 具有形式(1.4-1)的矩阵群称为可约的矩阵群，如 $D_{12}(A_i)=0$，$i=1,2,\cdots,g$，则该矩阵群称为完全可约的. 如果不能找到使所有矩阵 $D(A_i)$ 同时变成式(1.4-1)的相似变换，则 $D(A_i)$ 称为不可约的.

下面介绍有关可约的么正矩阵群的一个性质. 即可约的么正矩阵群必是完全可约的矩阵群.

因为如果么正矩阵群 $D(A_i)$ 是可约的，则可将 $D(A_i)$ 写成

$$D(A_i)=\begin{pmatrix} D_1(A_i) & D_{12}(A_i) \\ 0 & D_2(A_i) \end{pmatrix}. \qquad (1.4-5)$$

根据么正矩阵的性质，

$$\begin{aligned} D^+(A_i) &= D^{-1}(A_i)=D(A_i^{-1}) \\ &= \begin{pmatrix} D_1^+(A_i) & 0 \\ D_{12}^+(A_i) & D_2^+(A_i) \end{pmatrix}. \end{aligned} \qquad (1.4-6)$$

由于么正矩阵群是可约的，式(1.4-6)应具有和式(1.4-5)相同的形式. 因此，$D_{12}^+(A_i)=0$，$D_{12}(A_i)=0$，这意味着该么正矩阵群是完全可约的.

1.4.4 等价的群表示

如 $D(A_i)$ 及 $D'(A_i)$ 是群G的表示，由 $D(A_i)$ 经相似变换后可得到 $D'(A_i)$，即

$$D'(A_i)=X^{-1}D(A_i)X, \qquad (1.4-7)$$

X为与$D(A_i)$同维的方阵，则$D'(A_i)$ 与 $D(A_i)$ 是等价的表示，

$$\begin{aligned} D'(A_1)D'(A_2) &= X^{-1}D(A_1)XX^{-1}D(A_2)X \\ &= X^{-1}D(A_1)D(A_2)X. \end{aligned}$$

定理 如群的矩阵表示的行列式不等于零，则有一个么正矩阵群和这个矩阵表示等价.

证 如群G的阶是 g，则矩阵表示是 $D(A_1)$，$D(A_2)$，$\cdots$ $D(A_g)$，在下面的证明中，即要寻找能使 $D(A_i)$ 变成么正矩阵的

相似变换．为此，令

$$H=\sum_{k=1}^{g}D(A_k)D^+(A_k),\tag{1.4-8}$$

$$H^+=\sum_{k=1}^{g}[D(A_k)D^+(A_k)]^+=H.$$

因此，H是厄密矩阵，可以通过么正变换使H对角化．设U是所用的么正矩阵，即

$$d=U^{-1}HU$$

为对角矩阵，用式(1.4-8)代入得

$$d=\sum_{k=1}^{g}U^{-1}D(A_k)D^+(A_k)U$$

$$=\sum_{k=1}^{g}[U^{-1}D(A_k)U][U^{-1}D^+(A_k)U].\tag{1.4-9}$$

令

$$D'(A_k)=U^{-1}D(A_k)U,\tag{1.4-10}$$

则可将式(1.4-9)写成

$$d=U^{-1}HU=\sum_{k=1}^{g}D'(A_k)D'^+(A_k),\tag{1.4-11}$$

$$d_{mm}=\sum_{j}\sum_{k=1}^{g}D'(A_k)_{mj}D'^+(A_k)_{jm}$$

$$=\sum_{k}\sum_{j}|D'(A_k)_{mj}|^2,\tag{1.4-12}$$

上式中应用了 $D'^+_{jm}=D'^*_{mj}$． 如果 $d_{mm}=0$，则对于任何 j 必须 $D'(A_k)_{mj}=0$，即 $D'(A_k)$ 的一列都为零，行列式 $|D'(A_k)|=0$．由于行列式的值不因么正变换而改变，故 $|D(A_k)|=0$，这显然与假设不符，因此按照式(1.4-12)对角矩阵 d 的每一个对角元都是大于零的实数，由 d 可求出 $d^{\frac{1}{2}}$ 及 $d^{-\frac{1}{2}}$． 下面将证明用 $d^{\frac{1}{2}}$ 作变换矩阵，可使 $D'(A_k)$ 变成么正矩阵．$(d^{\frac{1}{2}})^+=d^{\frac{1}{2}}$，$(d^{-\frac{1}{2}})^+=d^{-\frac{1}{2}}$．令

$$D''(A_k) = d^{-\frac{1}{2}}D'(A_k)d^{\frac{1}{2}}$$
$$= d^{-\frac{1}{2}}U^{-1}D(A_k)Ud^{\frac{1}{2}}. \qquad (1.4\text{-}13)$$

由式(1.4-11)知，

$$d^{-\frac{1}{2}}\sum_k D'(A_k)D'^{+}(A_k)d^{-\frac{1}{2}}$$

是单位矩阵 I，故由式(1.4-13)可得

$$D''(A_\lambda)D''(A_\lambda)^{+} = D''(A_\lambda)ID''(A_\lambda)^{+}$$
$$= [d^{-\frac{1}{2}}U^{-1}D(A_\lambda)Ud^{\frac{1}{2}}]$$
$$\cdot \left[d^{-\frac{1}{2}}\sum_k D'(A_k)D'^{+}(A_k)d^{-\frac{1}{2}}\right]$$
$$\cdot [d^{\frac{1}{2}}D'^{+}(A_\lambda)d^{-\frac{1}{2}}]$$
$$= d^{-\frac{1}{2}}\sum_k D'(A_\lambda)D'(A_k)D'^{+}(A_k)D'^{+}(A_\lambda)d^{-\frac{1}{2}}.$$

$$(1.4\text{-}14)$$

由于 $D'(A_k)$ 具有群的性质，$D'(A_\lambda)D'(A_k) = D'(A_i)$，$A_i$ 为群中的另一元素．可将式(1.4-14)写成

$$D''(A_\lambda)D''(A_\lambda)^{+} = d^{-\frac{1}{2}}\sum_i D'(A_i)D'^{+}(A_i)d^{-\frac{1}{2}}$$
$$= I. \qquad (1.4\text{-}15)$$

因此 $D''^{+}(A_i) = D''^{-1}(A_i)$，即$D''(A_i)$是么正矩阵，从上面的讨论我们证明了

$$D''(A_k) = (Ud^{\frac{1}{2}})^{-1}D(A_k)Ud^{\frac{1}{2}}$$
$$= S^{-1}D(A_k)S, \qquad (1.4\text{-}16)$$

式中 $$S = Ud^{\frac{1}{2}}.$$

即通过相似变换式(1.4-16)可使 $D(A_k)$ 变成么正矩阵 $D''(A_k)$．也就是说，总有一个么正矩阵群和一个行列式不等于零的矩阵群等价．由于可做为群表示的矩阵，其行列式都不等于零．故在今后的讨论中，将设所有的矩阵群都是么正矩阵群．

§1.5 有关不可约表示的几个定理

定理一 如群 G 的不可约表示是 $D(A_1)$，$D(A_2)$，$D(A_3)$，$\cdots$

$D(A_g)$，而且矩阵M与每一个矩阵 $D(A_k)$ 对易，则M必须是常数矩阵.

证 由于

$$MD(A_k) = D(A_k)M,$$
$$[MD(A_k)]^+ = [D(A_k)M]^+$$
$$D^+(A_k)M^+ = M^+D^+(A_k), \qquad (1.5\text{-}1)$$

上式两边的左方和右方都乘以 $D(A_k)$,

$$D(A_k)D^+(A_k)M^+D(A_k) = D(A_k)M^+D^+(A_k)D(A_k). \qquad (1.5\text{-}2)$$

由于 $D(A_k)$ 是么正矩阵,

$$D(A_k)D^+(A_k) = I = D^+(A_k)D(A_k). \qquad (1.5\text{-}3)$$

可将(1.5-2)式写成

$$M^+D(A_k) = D(A_k)M^+, \qquad (1.5\text{-}4)$$

即 M^+ 也与 $D(A_k)$对易．于是，$M + M^+$ 和 $i(M - M^+)$ 也必与 $D(A_k)$ 对易．由于 $M + M^+$ 和 $i(M - M^+)$ 都是厄密矩阵,因此下面我们只需证明与任何不可约么正矩阵对易的厄密矩阵是常数矩阵.

设M是厄密矩阵，则可通过某么正变换使M变成对角矩阵 d,

$$d = V^{-1}MV. \qquad (1.5\text{-}5)$$

令

$$D'(A_k) = V^{-1}D(A_k)V, \qquad (1.5\text{-}6)$$

由于

$$D(A_k)M = MD(A_k),$$
$$V^{-1}D(A_k)VV^{-1}MV = V^{-1}MVV^{-1}D(A_k)V.$$

由式(1.5-5)和(1.5-6)得

$$D'(A_k)d = dD'(A_k), \quad k = 1,2,\cdots,g. \qquad (1.5\text{-}7)$$

下面我们将先证明 d 是常数矩阵．由式(1.5-7)有,

$$\left.\begin{aligned} D'(A_k)_{mj}d_{jj} &= d_{mm}D'(A_k)_{mj}, \\ D'(A_k)_{mj}(d_{jj} - d_{mm}) &= 0. \end{aligned}\right\} \qquad (1.5\text{-}8)$$

由式(1.5-8)对任何 m 与 j 可得 $D'(A_k)_{mj} = 0$,

或 $d_{jj} - d_{mm} = 0$ 即 $d_{jj} = d_{mm}$.

如果 $d_{jj} \neq d_{mm}$ 则对所有 k，$D'(A_k)_{mj} = 0$，$m \neq j$；则 $D'(A_k)$ 是可约的，与假设不符合． 因此如果要式 (1.5-8) 成立，必须 $D'(A_k)_{mj} \neq 0$ $d_{jj} = d_{mm}$．即 d 是一个常数矩阵，由式 (1.5-5) 知 M 也必然是一个常数矩阵． 上面证明了 $D(A_k)$ 只能同常数矩阵对易． 反之，如有一非常数矩阵与群的某一个表示的所有矩阵 $D(A_k)$ 对易，则该表示必是可约的． 设 M 不是常数矩阵，而具有形式

$$M = \begin{pmatrix} aI & \\ & a'I' \end{pmatrix},$$

其中 $a \neq a'$，I 与 I' 均为单位矩阵，但维数不一定相等，则很容易验证与 M 对易的 $D(A_k)$ 必具有下述形式：

$$D(A_k) = \begin{pmatrix} D_1(A_k) & \\ & D_2(A_k) \end{pmatrix} \quad k = 1, 2, \cdots, g,$$

即 $D(A_k)$ 是可约的．

舒尔 (Schur) **引理** 如果 G 有两个不可约表示 $D^i(A_1)$，$D^i(A_2)$，$\cdots D^i(A_g)$ 和 $D^j(A_1)$，$D^j(A_2)$，$\cdots D^j(A_g)$，维数各为 d_i 和 d_j，则存在一个 d_j 行与 d_i 列的矩阵 M，

$$MD^i(A_k) = D^j(A_k)M \quad (k = 1, 2, \cdots g). \tag{1.5-9}$$

(i) 如 $d_i \neq d_j$，则 M 的矩阵元都是零．

(ii) 如 $d_i = d_j$，M 的矩阵元可能都是零，也可能是一个行列式不等于零的矩阵，在这种情况，M 具有逆矩阵，而 $D^i(A_k)$ 与 $D^j(A_k)$ 是等价的，

$$M^{-1}D^j(A_k)M = D^i(A_k). \tag{1.5-10}$$

证 前已说明任何行列式不等于零的矩阵群，都可以通过相似变换变成么正矩阵群． 因此，为方便起见，设 $D^i(A_k)$，$D^j(A_k)$ 都是么正矩阵，且设 $d_i \leqslant d_j$．

$$[D^i(A_k)]^+ = [D^i(A_k)]^{-1} = D^i(A_k^{-1}),$$
$$[D^j(A_k)]^+ = D^j(A_k^{-1}).$$

由式(1.5-9)有

$$[MD^i(A_k)]^+ = D^i(A_k^{-1})M^+ = M^+D^j(A_k^{-1}),$$

$$MD^i(A_k^{-1})M^+ = MM^+D^j(A_k^{-1}). \tag{1.5-11}$$

根据式(1.5-9),

$$MD^i(A_k^{-1}) = D^j(A_k^{-1})M,$$

代入式(1.5-11)后得到

$$D^j(A_k^{-1})MM^+ = MM^+D^j(A_k^{-1}). \tag{1.5-12}$$

由于M为 $d_j \times d_i$ 矩阵,所以MM^+ 乃为一d_j 维的方阵.

上式说明厄密矩阵 MM^+ 与不可约表示 $D^j(A_k^{-1})$ 对易，根据本节的定理一，MM^+ 必须是一个常数矩阵，

$$MM^+ = CI. \tag{1.5-13}$$

下面将分两种情况来证明.

(i) $d_i = d_j = d$

如 $C = 0$，则由式 (1.4-12) 可知M的元素全为 0． 否则，如式(1.5-13) 中的 $C \neq 0$，$|CI| = C^d$，即 $|M| \neq 0$，矩阵M有逆矩阵．由式(1.5-11)有

$$MD^i(A_k^{-1})M^+ = CID^j(A_k^{-1}).$$

如取 $C = 1$,则 $MM^+ = I$,$M^+ = M^{-1}$,于是有

$$MD^i(A_k^{-1})M^{-1} = D^j(A_k^{-1}).$$

这就证明了 $D^i(A_k^{-1})$ 与 $D^j(A_k^{-1})$ 是等价的不可约表示.

(ii) 如 $d_i \neq d_j$ 且设 $d_i < d_j$，则可将M的列由 d_i 增加到d_j，构成一个如下 d_j 维的方阵 N:

$$N = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \cdots M_{1d_i} & 00\cdots0 \\ M_{21} & M_{22} \cdots\cdots & \\ & \cdots\ \ \cdots & \\ M_{d_j1} & M_{d_j2} \cdots M_{d_jd_i} & 00\cdots0 \end{pmatrix}. \tag{1.5-14}$$

显然 $MM^+ = NN^+$.

由于 $|N| = 0$,$|NN^+| = 0$,因此 $|MM^+|=0$. 前面已讲过，在此情形M的每个矩阵元都是零.

以上证明了舒尔引理.

系 如 $D^i(A_1)$,$D^i(A_2)$, $\cdots D^i(A_g)$ 及 $D^j(A_1)$, $D^j(A_2)$,$\cdots$ $D^j(A_g)$ 是群G的两个等价的么正表示,即 $MD^i(A_k)M^{-1} = D^j(A_k)$

$(k=1,2,\cdots g)$,M是一个非奇异的矩阵,$|M|\neq 0$,求证可以找到一个么正矩阵 U,使 $UD^i(A_k)U^{-1}=D^i(A_k)$.

证 由假设有

$$MD^i(A_k)=D^i(A_k)M \quad (k=1,2,\cdots g)$$

由式(1.5-12)有

$$D^i(A_k)MM^+=MM^+D^i(A_k),$$

即

$$D^i(A_k)=(MM^+)^{-1}D^i(A_k)MM^+. \qquad (1.5\text{-}15)$$

上式表明,用矩阵(MM^+)所做的相似变换,可使$D^i(A_k)$不变. 由于(MM^+)是厄密矩阵,可通过么正变换使 MM^+ 对角化,即

$$V^{-1}MM^+V=d. \qquad (1.5\text{-}16)$$

由于(MM^+)的对角元是正实数,d的对角元都是实数. 由上式得

$$MM^+=VdV^{-1}, \qquad (1.5\text{-}17)$$

$$D^i(A_k)MM^+=D^i(A_k)VdV^{-1},$$

$$MM^+D^i(A_k)=VdV^{-1}D^i(A_k).$$

由于以上二式的左方相等,右方也必定相等,即

$$D^i(A_k)VdV^{-1}=VdV^{-1}D^i(A_k).$$

上式两边从左方乘以 V^{-1},右方乘以 V 得

$$V^{-1}D^i(A_k)Vd=dV^{-1}D^i(A_k)V, \qquad (1.5\text{-}18)$$

即 d 与 $V^{-1}D^i(A_k)V$ 对易. 取式(1.5-18)两方的第 i 行 k 列矩阵元,

$$\sum_l [V^{-1}D^i(A_k)V]_{il}d_{lk}\delta_{lk}$$

$$=\sum_m d_{im}\delta_{im}[V^{-1}D^i(A_k)V]_{mk},$$

$$[V^{-1}D^i(A_k)V]_{ik}d_{kk}=d_{ii}[V^{-1}D^i(A_k)V]_{ik}.$$

只有当 $d_{ii}=d_{kk}$ 时

$$[V^{-1}D^i(A_k)V]_{ik}\neq 0.$$

由于 $D^i(A_k)$ 是不可约的,$d_{ii}=d_{kk}$,即 d 是常数矩阵. d 既

然与 $V^{-1}D^i(A_k)V$ 对易，$d^{-\frac{1}{2}}$ 也必与 $V^{-1}D^i(A_k)V$ 对易，

$$d^{-\frac{1}{2}}V^{-1}D^i(A_k)V = V^{-1}D^i(A_k)Vd^{-\frac{1}{2}}.$$

双方从左方乘以 V，右方乘以 V^{-1}，得

$$Vd^{-\frac{1}{2}}V^{-1}D^i(A_k) = D^i(A_k)Vd^{-\frac{1}{2}}V^{-1}. \qquad (1.5\text{-}19)$$

令 $K = Vd^{-\frac{1}{2}}V^{-1}$，可将上式写成

$$D^i(A_k)K = KD^i(A_k), \qquad (1.5\text{-}20)$$

说明 K 与 $D^i(A_k)$ 对易.

令

$$U = KM, \qquad (1.5\text{-}21)$$

$$\begin{aligned} UU^+ &= KM(KM)^+ \\ &= KMM^+K^+ \\ &= Vd^{-\frac{1}{2}}V^{-1}MM^+(V^{-1})^+(d^{-\frac{1}{2}})^+V^+. \end{aligned} \qquad (1.5\text{-}22)$$

由于 V 是么正矩阵，且 $d^{-\frac{1}{2}}$ 是实数对角矩阵，即 $d^{-\frac{1}{2}}$ 是厄密矩阵，

$$(d^{-\frac{1}{2}})^+ = d^{-\frac{1}{2}},$$

$$(V^{-1})^+ = (V^+)^+ = V, \quad V^+ = V^{-1}.$$

利用式(1.5-16)，可将式 (1.5-22) 写式

$$UU^+ = Vd^{-\frac{1}{2}}dd^{-\frac{1}{2}}V^+ = VV^{-1} = I.$$

因此 U 是么正矩阵，由式(1.5-20) 及假设 $MD^{i'}(A_k) = D^i(A_k)M$ 有

$$\begin{aligned} KD^i(A_k)K^{-1} &= KMD^{i'}(A_k)M^{-1}K^{-1} \\ &= UD^{i'}(A_k)U^{-1}, \end{aligned}$$

$$UD^{i'}(A_k)U^{-1} = D^i(A_k). \qquad (1.5\text{-}23)$$

U 就是要求的么正矩阵，通过么正变换(1.5-23) 可使 $D^{i'}(A_k)$ 变换成 $D^i(A_k)$.

定理二 如 $D^{j}(A_1), \cdots D^{j}(A_g)$, $D^i(A_1), \cdots D^i(A_g)$ 是群 G 的两个不等价的不可约的表示，则

$$\sum_R D^{j*}(R)_{\mu\nu} D^i(R)_{\mu'\nu'} = \frac{g}{d_i}\delta_{\mu\mu'}\delta_{\nu\nu'}\delta_{ij}, \qquad (1.5\text{-}24)$$

式中 $\sum_R$ 代表对所有的群元求和，g 是群阶，d_i 是不可约表示的维

数。

证 如有一个d_i行d_i列的矩阵X,则可建立矩阵M,M可表示为

$$M=\sum_R D^i(R)XD^{i}(R^{-1}),$$

$$MD^{i}(A_k)=\sum_R D^i(R)XD^{i}(R^{-1})D^{i}(A_k)$$

$$=\sum_R D^i(A_k)D^i(A_k^{-1})D^i(R)XD^{i}(R^{-1})D^{i}(A_k). \tag{1.5-25}$$

由于

$$D^{i}(R^{-1})D^{i}(A_k)=D^{i}(R^{-1}A_k)=D^{i}(S^{-1}),\ S=A_k^{-1}R,$$
$$D^i(A_k^{-1})D^i(R)=D^i(A_k^{-1}R)=D^i(S),$$

可将式(1.5-25)改写成

$$MD^{i}(A_k)=\sum_S D^i(A_k)D^i(S)XD^{i}(S^{-1})$$
$$=D^i(A_k)M,$$

式中用$\sum_S$代替了$\sum_R$. 根据舒尔引理,由于D^i与D^i不等价,M的矩阵元是零,

$$M_{\alpha\mu}=\sum_k\sum_\lambda\sum_R D^i(R)_{\alpha k}X_{k\lambda}D^{i}(R^{-1})_{\lambda\mu}=0.$$

选择X,使$X_{\beta\nu}=1$,其他矩阵元是零,$k=\beta$,$\lambda=\nu$则得到

$$\sum_R D^i(R)_{\alpha\beta}D^{i}(R^{-1})_{\nu\mu}=0. \tag{1.5-26}$$

由于D^i和D^i都是幺正矩阵,有

$$D^{i}(R^{-1})=[D^{i}(R)]^{-1}=D^{i}(R)^{+},$$
$$D^{i}(R^{-1})_{\nu\mu}=D^{i}(R)^{*}_{\mu\nu}.$$

因此,可将式(1.5-26)写成

$$\sum_R D^{i*}(R)_{\mu\nu}D^i(R)_{\alpha\beta}=0,$$

从而证明了当 $i \neq j$ 时的结果. 对于 $i = j$,可取

$$M = \sum_R D^i(R) X D^i(R^{-1}).$$

利用和上面相同的证明,可得

$$D^i(R) M = M D^i(R).$$

由本节的定理一知,M 必须是常数矩阵, $M_{\mu\mu'} = C\delta_{\mu\mu'}$,

$$\sum_R \sum_k \sum_\lambda D^i(R)_{\mu k} X_{k\lambda} D^i(R^{-1})_{\lambda\mu'} = C\delta_{\mu\mu'}. \tag{1.5-27}$$

选择 X,使当 $k = \nu, \lambda = \nu'$ 时,$X_{\nu\nu'} = 1$, 其他矩阵元为 0,可将式(1.5-27) 写成

$$\sum_R D^i(R)_{\mu\nu} D^i(R)^{-1}_{\nu'\mu'} = C_{\nu\nu'}\delta_{\mu\mu'}. \tag{1.5-28}$$

显然,C 的值与 X 矩阵的选取有关,因此写成 $C_{\nu\nu'}$.

令 $\mu = \mu'$,将式(1.5-28)的双方对 μ 求和,得

$$\sum_\mu \sum_R D^i(R)_{\mu\nu} D^i(R)^{-1}_{\nu'\mu} = \sum_R D^i(E)_{\nu'\nu} = g\delta_{\nu'\nu}$$

$$= C_{\nu\nu'} \sum_\mu \delta_{\mu\mu} = C_{\nu\nu'} d_i,$$

因此

$$C_{\nu\nu'} = \frac{g}{d_i}\delta_{\nu'\nu}. \tag{1.5-29}$$

代入式(1.5-28)后得到

$$\sum_R D^i(R)^*_{\mu'\nu'} D^i(R)_{\mu\nu} = \frac{g}{d_i}\delta_{\mu\mu'}\delta_{\nu\nu'},$$

这就是我们要证明的当 $i = j$ 时的式(1.5-24).

此式说明了在同一个不可约表示中行与行或列与列之间矩阵元的正交关系.

如令

$$D^i(A_j)_{\mu\nu} = v_j^{\mu\nu}(i), \tag{1.5-30}$$

则式(1.5-24)可写成

$$\sum_{i} v_i^{\mu\nu *}(i) v_i^{\mu'\nu'}(i) = \frac{g}{d_i} \delta_{\mu\mu'} \delta_{\nu\nu'}. \tag{1.5-31}$$

可将 $v_i^{\mu\nu}(i)$ 看成 g 维空间的矢量 $\boldsymbol{v}^{\mu\nu}(i)$ 的第 i 个分量，上式代表矢量 $\boldsymbol{v}^{\mu\nu}(i)$ 与矢量 $\boldsymbol{v}^{\mu'\nu'}(i)$ 的正交关系．这两个矢量各有 g 个分量，在 g 维空间中相互正交的矢量数不能超过 g 个．这些矢量是以表示矩阵元的指标作为标记的，由于不可约表示 D^i 是 d_i 维的，共有 d_i^2 个矩阵元，因此如某个群有 m 个不等价的不可约表示，则可以有 $\sum_{i=1}^{m} d_i^2$ 个互相正交的矢量，

$$\sum_{i=1}^{m} d_i^2 \leqslant g. \tag{1.5-32}$$

后面将证明，对于上式只有等号是成立的．

例　仍以表(1.1-1)的六阶群为例，如该群的两个不可约表示 D^1 和 D^2 可写成

$$D^1(E) = 1,$$
$$D^1(A_1) = D^1(A_2) = D^1(A_3) = 1,$$
$$D^1(A_4) = D^1(A_5) = 1;$$

$$D^2(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix},$$

$$D^2(A_1) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix},$$

$$D^2(A_2) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix};$$

$$D^2(A_3) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix},$$

$$D^2(A_4) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{-\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix},$$

$$D^2(A_5) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{-\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}.$$

不难证明,以上不可约表示的矩阵元满足式(1.5-24)。

§1.6 不可约表示的特征标

1.6.1 特征标的定义

常用 $\chi^j(R)$ 标志群 G 元素 R 的某个不可约表示 $D^j(R)$ 的特征标(即矩阵迹),

$$\chi^j(R) = \sum_{\mu=1}^{d_j} D^j(R)_{\mu\mu}, \qquad (1.6\text{-}1)$$

$\chi^j(A_1), \chi^j(A_2), \cdots \chi^j(A_g)$ 分别为群 G 的元素 $A_i(i=1,2,\cdots g)$ 在不可约表示 D^j 中的特征标.

1.6.2 特征标的性质

(1) 同类元素在同一个不可约表示中具有相同的特征标.

如 R 与 S 是同类的元素,则根据类的定义

$$TRT^{-1} = S,$$
$$R\in G, S\in G, T\in G.$$

如 D^j 是群 G 的第 j 个不可约表示,则

$$D^j(T)D^j(R)D^j(T^{-1}) = D^j(T)D^j(R)[D^j(T)]^{-1} = D^j(S).$$

上式代表一个么正变换. 由于在么正变换后,矩阵的特征标不变,所以 S 和 R 有相同的特征标,

$$\chi^j(R)=\chi^j(S).$$

因此，在讨论中，只要讨论类的特征标$\chi^j(C_i)$，而不必去考虑某个元素的特征标。

(2) 不可约表示特征标的正交性质.

由式(1.5-24)得

$$\sum_R D^{j*}(R)_{\mu\mu}D^{j'}(R)_{\mu'\mu'}=\frac{g}{d_j}\delta_{jj'}\delta_{\mu\mu'}.$$

将μ从1到d_j求和，将μ'也由1到$d_{j'}$求和，得

$$\sum_R\sum_\mu\sum_{\mu'}D^{j*}(R)_{\mu\mu}D^{j'}(R)_{\mu'\mu'}=\sum_R\chi^{j*}(R)\chi^{j'}(R)$$

$$=\frac{g}{d_j}\delta_{jj'}\sum_{\mu=1}^{d_j}\sum_{\mu'=1}^{d_{j'}}\delta_{\mu\mu'},$$

而
$$\sum_{\mu=1}^{d_j}\sum_{\mu'=1}^{d_{j'}}\delta_{\mu\mu'}=d_j,$$

因此得到

$$\sum_R\chi^{j*}(R)\chi^{j'}(R)=g\delta_{jj'}. \qquad (1.6.2)$$

由于同类的元素在同一个表示中有相同的特征标，如果某个群有k类，用C_i表示($i=1,2,\cdots k$)，每类有g_i个元素，则

$$\sum_{i=1}^{k}g_i=g. \qquad (1.6\text{-}3)$$

可将特征标的正交关系式(1.6-2)表示为

$$\sum_{i=1}^{k}\chi^{j*}(C_i)\chi^{j'}(C_i)g_i=g\delta_{jj'}, \qquad (1.6\text{-}4)$$

或

$$\sum_{i=1}^{k}\left[\sqrt{\frac{g_i}{g}}\chi^j(C_i)\right]^*\left[\sqrt{\frac{g_i}{g}}\chi^{j'}(C_i)\right]=\delta_{jj'}. \qquad (1.6\text{-}4')$$

可把式(1.6-4′)看作是在k维空间中矢量互相正交的关系，

$$\chi^j(C_i)\sqrt{\frac{g_i}{g}}$$

是第 j 个矢量的第 i 个分量.

$$\boldsymbol{u}^j = \sum_{p=1}^{k} \hat{\boldsymbol{i}}_p \chi^j(C_p) \sqrt{\frac{g_p}{g}}, \qquad (1.6\text{-}5)$$

式中的 $\hat{\boldsymbol{i}}_p$ 表示第 p 个单位矢量,

$$\hat{\boldsymbol{i}}_p \cdot \hat{\boldsymbol{i}}_{p'} = \delta_{pp'}.$$

由于在 k 维空间中互相正交的矢量数是小于或等于 k, 矢量的数目即不可约表示的数目 r, 因此我们得到

$$r \leqslant k. \qquad (1.6\text{-}6)$$

后面我们将证明 $r = k$, 即不可约表示的数目就等于类的数目.

1.6.3 类的和以及有关的性质

(1) 类的和的定义　如果群 G 中的第 i 类包括元素 A_1, $A_2, A_3, \cdots A_{g_i}$, 令

$$\sum_{i=1}^{g_i} A_i = C_i, \qquad (1.6\text{-}7)$$

则 C_i 称类的和. C_i 具有下列性质:

(i) 类的和与群的每个元素是对易的,

$$A_l C_i = C_i A_l. \qquad (1.6\text{-}8)$$

根据类的定义, 对任何 A_l, $A_l^{-1} C_i A_l = C_i$. 可将上式的左方写成

$$A_l(A_1 + A_2 + \cdots A_{g_i})$$
$$= A_l[A_l^{-1}A_1A_l + A_l^{-1}A_2A_l \cdots + A_l^{-1}A_{g_i}A_l].$$

这便得到式(1.6-8)的右方即 C_iA_l, 从而证明了式(1.6-8).

(ii) 类的和 C_i 的表示 $D(C_i)$ 为常数矩阵 $\eta_i I$. 由于 C_i 与任何元素对易, 与它们相对应的表示也应该是对易的, 根据 § 1.5 的定理一, C_i 的群表示必须是常数矩阵,

$$D^\nu(C_i) = \eta_i I. \qquad (1.6\text{-}9)$$

(2) 特征标的乘积关系　由于对群中的任何元素 A_l 下式都成立:

$$A_l^{-1} C_i C_j A_l = (A_l^{-1} C_i A_l)(A_l^{-1} C_j A_l) = C_i C_j,$$

可见类的和的乘积必为若干类的和组成，

$$C_iC_j = \sum b_{ijk}C_k,$$

其中 b_{ijk} 为相应的组合系数. 因此

$$D^\nu(C_i)D^\nu(C_j) = \sum b_{ijk}D^\nu(C_k). \qquad (1.6\text{-}10)$$

利用式(1.6-9)可得

$$\eta_i\eta_j I = \sum b_{ijk}\eta_k I,$$

或

$$\eta_i\eta_j = \sum b_{ijk}\eta_k, \qquad (1.6\text{-}11)$$

这里 $\eta_i I$，$\eta_j I$ 以及 $\eta_k I$ 分别代表类的和 C_i，C_j 以及 C_k 的表示. 由于类的和 C_i 的特征标

$$\chi^\nu(C_i) = g_i\chi^\nu(c_i),$$

右方 $\chi^\nu(c_i)$ 是第 i 类中某个元素的特征标. 由(1.6-9)式有

$$g_i\chi^\nu(c_i) = \eta_i\chi^\nu(E),$$

$$\eta_i = \frac{g_i\chi^\nu(c_i)}{\chi^\nu(E)}. \qquad (1.6\text{-}12)$$

将上式代入式(1.6-11)得

$$g_ig_j\chi^\nu(c_i)\chi^\nu(c_j) = \chi^\nu(E)\sum_k b_{ijk}g_k\chi^\nu(c_k). \qquad (1.6\text{-}13)$$

由上式可知，只要知道群的乘积表及其分类，就可计算该群的不可约表示 ν 的特征标. 但是，为了计算方便起见，除去用式(1.6-13)外，还要用到下节将证明的关系式.

1.6.4 可约表示的简约

设可约表示是 $D(R)$，如果该群有 k 个不可约表示

$$D^i(R)(i = 1,2,\cdots k),$$

则根据简约的定义

$$D(R) = \sum_{i=1}^{k} a_iD^i(R), \qquad (1.6\text{-}14)$$

相应的特征标为

$$\chi(R) = \sum_i a_i\chi^i(R). \qquad (1.6\text{-}15)$$

两边乘以 $\chi^{j*}(R)$ 然后对 R 求和,并利用式(1.6-2),得

$$\sum_R \chi^{j*}(R)\chi(R) = \sum_R \sum_i a_i \chi^{j*}(R)\chi^i(R)$$

$$= \sum_i a_i g \delta_{ij}, \qquad (1.6\text{-}16)$$

$$a_j = \frac{1}{g} \sum_R \chi^{j*}(R)\chi(R), \qquad (1.6\text{-}17)$$

a_j称为$D(R)$简约成群G的不可约表示的简约系数. 从式(1.6-17)可以看出,只要知道某个群的不可约表示的特征标,便可将可约表示简约,简约系数 a_j 由式(1.6-17)决定.

§1.7 规 则 表 示

1.7.1 定义

如将群元的乘积表重新排列,使乘积表的上方按元素 $E, A_1, A_2, \cdots A_{g-1}$ 顺序从左向右排列,而左侧则相应地按以上各元素的逆元素,即 $E^{-1}=E, A_1^{-1}, A_2^{-1}, A_3^{-1}, \cdots A_{g-1}^{-1}$ 顺序排列,利用这种排列方式可得出乘积表. 对任一元素 A_k而言,如在表中其出现的位置上,以 1 代替,其他位置用 0 代替,则此表即可构成该元素 A_k的表示,这种表示称为规则表示,以 D^{reg} 代表,即

$$D^{reg}(R)_{A_k^{-1}A_i} = \begin{cases} 1 & A_k^{-1}A_i = R, \\ 0 & 其他. \end{cases} \qquad (1.7\text{-}1)$$

表 1.7-1

	E	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5
E^{-1}	E	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5
A_1^{-1}	A_1	E	A_4	A_5	A_2	A_3
A_2^{-1}	A_2	A_5	E	A_4	A_3	A_1
A_3^{-1}	A_3	A_4	A_5	E	A_1	A_2
A_4^{-1}	A_5	A_2	A_3	A_1	E	A_4
A_5^{-1}	A_4	A_3	A_1	A_2	A_5	E

例 以表 1.1-1 的六阶群为例，按本节介绍的新方式所排列的乘积表为表 1.7-1。

根据定义有关的规则表示可写成

$$D^{\text{reg}}(E)=\begin{pmatrix}1&&&&&\\&1&&&&\\&&1&&&\\&&&1&&\\&&&&1&\\&&&&&1\end{pmatrix},$$

$$D^{\text{reg}}(A_1)=\begin{pmatrix}0&1&0&0&0&0\\1&0&0&0&0&0\\0&0&0&0&0&1\\0&0&0&0&1&0\\0&0&0&1&0&0\\0&0&1&0&0&0\end{pmatrix},$$

$$D^{\text{reg}}(A_2)=\begin{pmatrix}0&0&1&0&0&0\\0&0&0&0&1&0\\1&0&0&0&0&0\\0&0&0&0&0&1\\0&1&0&0&0&0\\0&0&0&1&0&0\end{pmatrix},$$

$$D^{\text{reg}}(A_3)=\begin{pmatrix}0&0&0&1&0&0\\0&0&0&0&0&1\\0&0&0&0&1&0\\1&0&0&0&0&0\\0&0&1&0&0&0\\0&1&0&0&0&0\end{pmatrix},$$

$$D^{\mathrm{reg}}(A_4)=\begin{pmatrix}0&0&0&0&1&0\\0&0&1&0&0&0\\0&0&0&1&0&0\\0&1&0&0&0&0\\0&0&0&0&0&1\\1&0&0&0&0&0\end{pmatrix},$$

$$D^{\mathrm{reg}}(A_5)=\begin{pmatrix}0&0&0&0&0&1\\0&0&0&1&0&0\\0&1&0&0&0&0\\0&0&1&0&0&0\\1&0&0&0&0&0\\0&0&0&0&1&0\end{pmatrix}.$$

在 $D^{\mathrm{reg}}(E)$ 中未标出的矩阵元全为 0 .

我们还必须证明这样构成的矩阵可以做为群的表示，即求证

$$D^{\mathrm{reg}}(A_i)D^{\mathrm{reg}}(A_j)=D^{\mathrm{reg}}(A_iA_j) \qquad (1.7\text{-}2)$$

证 $D^{\mathrm{reg}}(R)$ 的矩阵元已由式(1.7-1)给出，因此两个群元的矩阵乘积的矩阵元可写成

$$[D^{\mathrm{reg}}(A_i)D^{\mathrm{reg}}(A_j)]_{A_l^{-1}A_t}=\sum_k D^{\mathrm{reg}}(A_i)_{A_l^{-1}A_k}D^{\mathrm{reg}}(A_j)_{A_k^{-1}A_t}.$$

在上式中只有当

$$A_l^{-1}A_k=A_i, A_k^{-1}A_t=A_j$$

时矩阵元才不是零，而且等于 1，因此在乘积中，只有当

$$A_l^{-1}A_kA_k^{-1}A_t=A_l^{-1}A_t=A_iA_j$$

时，矩阵元等于 1，否则为零，即

$$[D^{\mathrm{reg}}(A_i)D^{\mathrm{reg}}(A_j)]_{A_l^{-1}A_t}=D^{\mathrm{reg}}(A_iA_j)_{A_l^{-1}A_t},$$

从而证明了

$$D^{\mathrm{reg}}(A_i)D^{\mathrm{reg}}(A_j)=D^{\mathrm{reg}}(A_iA_j).$$

D^{reg} 和群 G 的各元素有一一对应的乘积关系，因此可做为群 G 的表示。

1.7.2 规则表示的特性

(1) 规则表示的特征标. 根据定义

$$\chi^{\mathrm{reg}}(R)=\begin{cases}0 & R\neq E,\\ g & R=E.\end{cases} \tag{1.7-3}$$

(2) 规则表示的简约系数等于不可约表示的维数.

证 设

$$D^{\mathrm{reg}}(R)=\sum a_i D^i(R),$$
$$\chi^{\mathrm{reg}}(R)=\sum a_i \chi^i(R), \tag{1.7-4}$$

根据式(1.6-17)可得

$$a_i=\frac{1}{g}\sum_R \chi^{i*}(R)\chi^{\mathrm{reg}}(R)$$
$$=\frac{1}{g}\chi^i(E)g=\chi^i(E)=d_i. \tag{1.7-5}$$

上式最后一步是因为不变元素 E 的特征标就等于所属不可约表示的维数.

(3) 利用规则表示,可以证明有关不可约表示的一些性质.下面证明各不可约表示维数的平方和等于群阶 g.

证

$$\chi^{\mathrm{reg}}(E)=\sum_i a_i\chi^i(E)=\sum_i a_i d_i,$$

由于 $\chi^{\mathrm{reg}}(E)=g$, 由式(1.7-5)得

$$g=\sum_i[\chi^i(E)]^2=\sum_i d_i^2, \tag{1.7-6}$$

这就证明了式(1.5-32)中等号成立,又,由 $R\neq E$ 时 $\chi^{\mathrm{reg}}(R)=0$ 可得关于不可约表示特征标的另一性质,

$$\sum_i a_i\chi^i(R)=\sum_i \chi^i(E)\chi^i(R)=0. \tag{1.7-7}$$

(4) 不等价的不可约表示的数目等于类的数目.

证 如果群中的两个元素互为共轭,则其逆元素也互为共轭.因此,如果在群 G 中有类的和 C_i, 也必有类的和 C_i',其元素是 C_i 中元素的逆元素, C_i 和 C_i' 所包含的元素数目相等. 某元素与其

逆元素的乘积是不变元素 E，因此在乘积 C_iC_i' 中必包含类的和 $C_1=E$. 由于

$$C_iC_j=\sum_k b_{ijk}C_k,$$

显然 b_{ijk} 具有下述性质：

$$b_{ij1}=\begin{cases}0 & j\neq i',\\ g_i & j=i',\end{cases} \tag{1.7-8}$$

g_i 是 C_i 类中元素的个数. 由式(1.6-13)有

$$g_ig_j\sum_{\nu=1}^{r}\chi^\nu(c_i)\chi^\nu(c_j)=\sum_k\sum_\nu b_{ijk}g_k\chi^\nu(E)\chi^\nu(c_k). \tag{1.7-9}$$

由式(1.7-6)及(1.7-7)可得

$$g_ig_j\sum_{\nu=1}^{r}\chi^\nu(c_i)\chi^\nu(c_j)=\sum_k b_{ijk}g_kg\delta_{k1}, \tag{1.7-10}$$

$$\delta_{k1}=\begin{cases}1, & k=1,\text{即 } C_k=E,\\ 0, & \text{其他情形.}\end{cases}$$

将式(1.7-8)代入式(1.7-10)，

$$g_ig_j\sum_{\nu=1}^{r}\chi^\nu(c_i)\chi^\nu(c_j)=\begin{cases}0, & j\neq i',\\ g_ig, & j=i',\end{cases}$$

$$\sum_{\nu=1}^{r}\chi^\nu(c_i)\chi^\nu(c_j)=\frac{g}{g_i}\delta_{ji'}. \tag{1.7-11}$$

由于矩阵表示是么正矩阵，

$$\chi^\nu(c_{i'})=\chi^\nu(c_i^{-1})=\chi^{\nu*}(c_i),$$

所以可将式(1.7-11)写成

$$\sum_{\nu=1}^{r}\chi^{\nu*}(c_i)\chi^\nu(c_j)=\frac{g}{g_i}\delta_{ji}. \tag{1.7-12}$$

如定义矢量 $\boldsymbol{u}^{C_i}=\sum_{\nu=1}^{r}\hat{\boldsymbol{i}}_\nu\chi^\nu(c_i)\sqrt{\frac{g_i}{g}}$，$\hat{\boldsymbol{i}}_\nu$ 是单位矢量，$\chi^\nu(c_i)$ 是矢量 $\boldsymbol{u}^{C_i}$ 的第 ν 个分量. 即对群的每一类可定义一矢量，每个矢量的分量是不可约表示的特征标，分量的数目即不可约表示的

数目 r,则式(1.7-12)代表矢量间的正交关系. 由于在 r 维空间中正交的矢量数

$$k \leqslant r, \tag{1.7-13}$$

与式(1.6-6)相比，便得到

$$k = r, \tag{1.7-14}$$

即类的数目等于不可约表示的数目.

下面我们利用前面两节所得的结果计算表 1.1-1 所示的六阶群的特征标.

这个群有三类，类的和分别是 $C_1 = E$，$g_1 = 1$；$C_2 = A_1 + A_2 + A_3, g_2 = 3$；$C_3 = A_4 + A_5, g_3 = 2$.

$C_2C_3 = 2C_2$, $\quad b_{232} = 2$，$b_{231} = b_{233} = 0$；

$C_2C_2 = 3C_1 + 3C_3$, $\quad b_{221} = 3$，$b_{223} = 3$，$b_{222} = 0$；

$C_3C_3 = 2C_1 + C_3$, $\quad b_{331} = 2$，$b_{333} = 1$，$b_{332} = 0$.

由式(1.6-13)得

$$g_2g_3\chi(C_2)\chi(C_3) = \chi(E)2g_2\chi(C_2), \tag{1.7-15}$$

$$g_2^2\chi^2(C_2) = 3\chi(E)[\chi(E) + g_3\chi(C_3)]. \tag{1.7-16}$$

由式(1.7-15)有

$$\chi(C_2)[\chi(C_3) - \chi(E)] = 0,$$

从而得到 (i) $\chi(C_2) = 0$；(ii) $\chi(C_3) = \chi(E)$.

由式(1.7-16)有

$$3\chi^2(C_2) = \chi^2(E) + 2\chi(E)\chi(C_3). \tag{1.7-17}$$

(i) 将 $\chi(C_2) = 0$ 代入,得

$$\chi(E) = -2\chi(C_3).$$

由式(1.6-4)有

$$\sum_{i=1}^{r} |\chi(C_i)|^2 g_i = g,$$

从而得

$$6\chi^2(C_3) = 6,\ \chi(C_3) = \pm 1.$$

由于 $\chi(E) = -2\chi(C_3)$ 只能取正值，于是得到当 $\chi(C_2) = 0$ 时，$\chi(E) = 2, \chi(C_3) = -1$.

(ii) 将 $\chi(C_3)=\chi(E)$ 代入式 (1.7-17)得到

$$\chi^2(C_2)=\chi^2(E),$$
$$\chi(C_2)=\pm\chi(E).$$

利用 $\sum|\chi(C_i)|^2g_i=g$，得到 $\chi(E)=1$，$\chi(C_2)=\pm1$，$\chi(C_3)=1$. 因此这个群的三个不可约表示的特征标可列成下表.

表 1.7-2

	E	C_2	C_3
Γ_1	1	1	1
Γ_2	1	−1	1
Γ_3	2	0	−1

表中 Γ_1，Γ_2，Γ_3 代表三个不等价的不可约表示.

§1.8 直接乘积

1.8.1 群的直接乘积的定义

如果满足下述条件，则称群 G 为其子群 H_1，H_2，$\cdots H_n$ 的直接乘积：

(1) 不同子群的元素互相对易. 例如 H_1 的元素是 A_{11}，A_{12}，$\cdots A_{1h_1}$，H_2 的元素是 A_{21}，A_{22}，$\cdots A_{2h_2}$，

$$A_{1j}A_{2k}=A_{2k}A_{1j}\ \begin{cases}j=1,2,\cdots h_1,\\k=1,2,\cdots h_2.\end{cases}\tag{1.8-1}$$

(2) G 的元素由下式唯一地确定：

$$A_{ijk}\cdots=A_{1i}A_{2j}A_{3k}\cdots,\tag{1.8-2}$$
$$A_{1i}\in H_1,A_{2j}\in H_2,A_{3k}\in H_3,\cdots.$$

通常用 $G=H_1\otimes H_2\otimes H_3\cdots$ 代表群 G 是 H_1，H_2，$\cdots H_n$ 的直接乘积. 由上述直接乘积所满足的条件可得如下性质：

(i) H_1，H_2，$\cdots H_n$ 的公共元素只能是 E，否则可以证明 G 的元素不能由式(1.8-2)唯一地确定.

(ii) 组成直接乘积的子群 H_m 是 G 的不变子群.

设
$$A_{mp}\in H_m,$$
$$\begin{aligned}
&A_{iik}\cdots A_{mp}(A_{iik}\cdots)^{-1}\\
&=(A_{1i}A_{2j}\cdots A_{ml}A_{nt}\cdots)A_{mp}(A_{1i}A_{2j}\cdots A_{ml}A_{nt}\cdots)^{-1}\\
&=(A_{1i}A_{2j}\cdots A_{ml}A_{nt}\cdots)A_{mp}(\cdots A_{nt}^{-1}A_{ml}^{-1}\cdots A_{2g}^{-1}A_{1i}^{-1}),
\end{aligned}$$
上式中只有第一个指标是 m 的群元和 A_{mp} 不对易，因此通过对易，同时考虑到很多诸如 $A_{1i}A_{1i}^{-1},\cdots,A_{nt}A_{nt}^{-1}$ 的乘积为不变元素，可得

$$A_{iik\cdots}A_{mp}(A_{ijk\cdots})^{-1}=A_{ml}A_{mp}(A_{ml})^{-1}\in H_m,\qquad(1.8\text{-}3)$$
从而证明了 H_m 是 G 的不变子群.

（3）直接乘积中元素的乘积，如
$$G=H_1\otimes H_2$$
且
$$\begin{aligned}
&A_{2k}\in H_2,\quad A_{2m}\in H_2\\
&A_{1l}\in H_1,\quad A_{1p}\in H_1\\
&l,p=1,2,\cdots h_1,\\
&k,m=1,2,\cdots h_2.
\end{aligned}$$
设
$$\begin{aligned}
&A_{1l}A_{2m}=A_{lm}\in G,\\
&A_{1p}A_{2k}=A_{pk}\in G,
\end{aligned}$$
即 A_{lm} 及 A_{pk} 均为群 G 的元素，它们的乘积可表为
$$\begin{aligned}
A_{lm}A_{pk}&=(A_{1l}A_{2m})(A_{1p}A_{2k})\\
&=(A_{1l}A_{1p})(A_{2m}A_{2k})\\
&=A_{1t}A_{2n},
\end{aligned}$$
其中
$$A_{1t}=A_{1l}A_{1p},\quad A_{2n}=A_{2m}A_{2k}.$$
因此
$$A_{lm}A_{pk}=A_{tn},\qquad(1.8\text{-}4)$$
而
$$A_{tn}=A_{1t}A_{2n}.\qquad(1.8\text{-}5)$$

1.8.2 矩阵的直接乘积

定义 如有矩阵 α 和 β，直接乘积为 γ

$\gamma=\alpha\otimes\beta$，则矩阵元之间的关系是

$$\gamma_{ij,kl}=\alpha_{ik}\beta_{jl}. \tag{1.8-6}$$

为简单起见，设

$$\alpha=\begin{pmatrix}a_1c_1 & a_1c_2\\ a_2c_1 & a_2c_2\end{pmatrix}\quad \alpha_{ij}\equiv a_ic_j, \tag{1.8-7}$$

$$\beta=\begin{pmatrix}b_1d_1 & b_1d_2\\ b_2d_1 & b_2d_2\end{pmatrix}\quad \beta_{kl}\equiv b_kd_l. \tag{1.8-8}$$

根据定义 $\gamma=\alpha\otimes\beta$，矩阵元

$$\gamma_{ij,kl}=\alpha_{ik}\beta_{jl}=a_ic_kb_jd_l=a_ib_jc_kd_l,$$

$$\gamma=\begin{pmatrix}a_1b_1c_1d_1 & a_1b_1c_1d_2 & a_1b_1c_2d_1 & a_1b_1c_2d_2\\ a_1b_2c_1d_1 & a_1b_2c_1d_2 & a_1b_2c_2d_1 & a_1b_2c_2d_2\\ a_2b_1c_1d_1 & a_2b_1c_1d_2 & a_2b_1c_2d_1 & a_2b_1c_2d_2\\ a_2b_2c_1d_1 & a_2b_2c_1d_2 & a_2b_2c_2d_1 & a_2b_2c_2d_2\end{pmatrix}. \tag{1.8-9}$$

注意这里关系式 $a_ic_kb_jd_l=a_ib_jc_kd_l$ 的意义，仅在于规定直接乘积矩阵元的排列方法，并非每一矩阵元均为四个因子相乘，将 α_{ij} 及 β_{kl} 写成 a_ic_j 及 b_kd_l 也是为了这一目的.

实际上(1.8-9)就是

$$\gamma=\begin{pmatrix}\alpha_{11}\beta & \alpha_{12}\beta\\ \alpha_{21}\beta & \alpha_{22}\beta\end{pmatrix}.$$

1.8.3 矩阵的直接乘积可做为群直接乘积的表示

因为，如

$$\gamma=\alpha\otimes\beta, \tag{1.8-10}$$

$$\bar{\gamma}=\bar{\alpha}\otimes\bar{\beta}, \tag{1.8-11}$$

由定义可证

$$(\alpha\otimes\beta)(\bar{\alpha}\otimes\bar{\beta})=\alpha\bar{\alpha}\otimes\beta\bar{\beta}. \tag{1.8-12}$$

如令 α 作子群 H_1 的表示，β 作为子群 H_2 的表示，群 $G=H_1\otimes$

H_2的元素A_{lm}和A_{pk}的乘积是A_{tn}(见式(1.8-5)). 由式(1.8-12)得

$$[\alpha(A_{1l})\otimes\beta(A_{2m})][\alpha(A_{1p})\otimes\beta(A_{2k})]$$
$$=\alpha(A_{1l})\alpha(A_{1p})\otimes\beta(A_{2m})\beta(A_{2k})$$
$$=\alpha(A_{1t})\otimes\beta(A_{2n}). \tag{1.8-13}$$

与式(1.8-4)比较可见,可用矩阵γ作为群G的表示,矩阵元为

$$\gamma(A_{lm})_{ij,kl}=\gamma(A_{1l}A_{2m})_{ij,kl}=\alpha(A_{1l})_{ik}\beta(A_{2m})_{jl}, \tag{1.8-14}$$

矩阵的乘积为

$$\gamma(A_{lm})\gamma(A_{pk})=\gamma(A_{tn}). \tag{1.8-15}$$

1.8.4 直接乘积的表示的特征标是各表示特征标的乘积

因为$\gamma(A_{1l}A_{2m})$的特征标为

$$\chi(A_{1l}A_{2m})=\sum_i\sum_j\gamma(A_{1l}A_{2m})_{ij,ij}$$
$$=\sum_i\sum_j\alpha(A_{1l})_{ii}\beta(A_{2m})_{jj}$$
$$=\chi^{\alpha}(A_{1l})\cdot\chi^{\beta}(A_{2m}). \tag{1.8-16}$$

§1.9 几种常见的群

上面我们介绍了群的许多抽象性质，而具有这些抽象性质的群有许多种,在物理问题中会遇到具有特殊形式的群,本节将举几个常见的例子.

1.9.1 阿贝尔群

如果一个群中的任意两个元素都具有对易的性质，$A_iA_j=A_jA_i$,则这个群称为阿贝尔群.

如$\boldsymbol{R}_n$是晶体中任何格矢

$$\boldsymbol{R}_n=n_1\boldsymbol{a}_1+n_2\boldsymbol{a}_2+n_3\boldsymbol{a}_3, \tag{1.9-1}$$

式中$\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$是原胞的基矢,n_1,n_2,n_3是任何整数. 根据固体物

理的知识，我们知道平移 $\boldsymbol{R}_n$ 和平移 $\boldsymbol{R}_m$ 的次序是无关的，即

$$\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_n+\boldsymbol{R}_m=\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_m+\boldsymbol{R}_n.$$

如令 T_m 及 T_n 分别代表平移 $\boldsymbol{R}_m$ 及平移 $\boldsymbol{R}_n$ 的操作，显然

$$T_mT_n=T_nT_m. \tag{1.9-2}$$

不难证明，所有这些平移操作，满足 § 1.1 所介绍的群的性质，常把这种群称为平移群. 显然，由式 (1.9-2)知，平移群是阿贝尔群.

又，如绕一个固定轴转动任何角度的一些操作也组成群，这个群称为轴转动群. 例如，可令转动 α 角的操作为 R_α，转动 α' 角的操作是 $R_{\alpha'}$，

$$R_\alpha R_{\alpha'}=R_{\alpha+\alpha'}=R_{\alpha'+\alpha}=R_{\alpha'}R_\alpha.$$

因此，轴转动群也是阿贝尔群.

很容易证明，任何二阶群都是阿贝尔群.

1.9.2 循环群

包含元素 $E, A, A^2, \cdots A^{p-1}$ 的群称为循环群，群阶为 p. 显然

$$A^p=E.$$

定理 任何有素数阶的群都是循环群.

证 取群 G 中的任何元素 A，可以产生一个群阶为 h 的子群，其元素为

$$A^0=E,\ A,\ A^2, \cdots A^{h-1},$$

表 1.9-1

	E	A_1	$A_2(=A_1^2)$
E	E	A_1	A_2
A_1	A_1	A_2	E
A_2	A_2	E	A_1

可见 h 即 A 的阶，且此子群为一循环群. 由于这是 G 的子群，h 应是 g 的因子，即任何元素的阶必是群阶的因子. 显然，如 h 不是素

数，还可以找到阶数更小的子群，直到群阶为素数. 这种群必是循环群，因为用上法构成的循环子群必为其自身. 以一个元素为 E，A_1 和 A_2 的三阶群为例，表 1.9-1 为其乘积表，由上表可明显地看出，这个三阶的群是循环群，群阶 3 是素数.

同理，二阶群既是阿贝尔群又是循环群.

1.9.3 排列群

n 个个体的排列组成 n 度排列群. 常以 P_n（或 S_n）表示. 下面先求这个 n 度排列群的群阶. 可把这个排列写成

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 \cdots n \\ P_1 & P_2 \cdots P_n \end{pmatrix}$$

$P_1, P_2, \cdots P_n$ 代表不同的位置，可用 $1, 2, \cdots n$ 等任何数字来代替，但一旦位置 1 中的数字确定后，P_2 位上只能有 $n-1$ 种置放方法，因此 P_n 的元素的个数是 $n!$.

例如，3 个个体的排列群 P_3 的群阶为 $3!$，$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ P_1 & P_2 & P_3 \end{pmatrix}$ 共有六个元素：(123)，(132)，(213)，(231)，(312)，(321). 其乘积表可列成表 1.9-2

表 1.9-2

	(123)	(231)	(312)	(132)	(321)	(213)
(123)	(123)	(231)	(312)	(132)	(321)	(213)
(231)	(231)	(312)	(123)	(321)	(213)	(132)
(312)	(312)	(123)	(231)	(213)	(132)	(321)
(132)	(132)	(213)	(321)	(123)	(312)	(231)
(321)	(321)	(132)	(213)	(231)	(123)	(312)
(213)	(213)	(321)	(132)	(312)	(231)	(123)

1.9.4 对称性群

一些使某种图案、分子或晶体不变的操作称为对称操作，由于两个对称操作连续作用后，仍使晶体不变，因此如将某种图案、分

子或晶体所有的对称操作一一列举出来，这些对称操作组成的群便称为对称性群. 图(1.9-1)代表一个在 yz 平面上的三角形，使这个三角形不变的对称操作有下面几个：

(1) 不变操作 E；

(2) 对 xz 平面的镜面反映 A；

(3) 对通过 be 而垂直于纸面的镜面反映 B；

(4) 对通过 cf 而垂直于纸面的镜面反映 C；

(5) 绕 x 轴转 $\frac{4\pi}{3}$ 度的转动操作 D；

(6) 绕 x 轴转 $\frac{2\pi}{3}$ 度的转动操作 F. 和表 1.1-1 所示的六阶群的乘积表对照，如令 E, A, B, C, D, F 同 $E, A_1, A_2, A_3, A_4, A_5$ 等一一对应，则上述六个操作所组成的对称性群就和表 1.1-1 所示的六阶群有相同的乘积表.

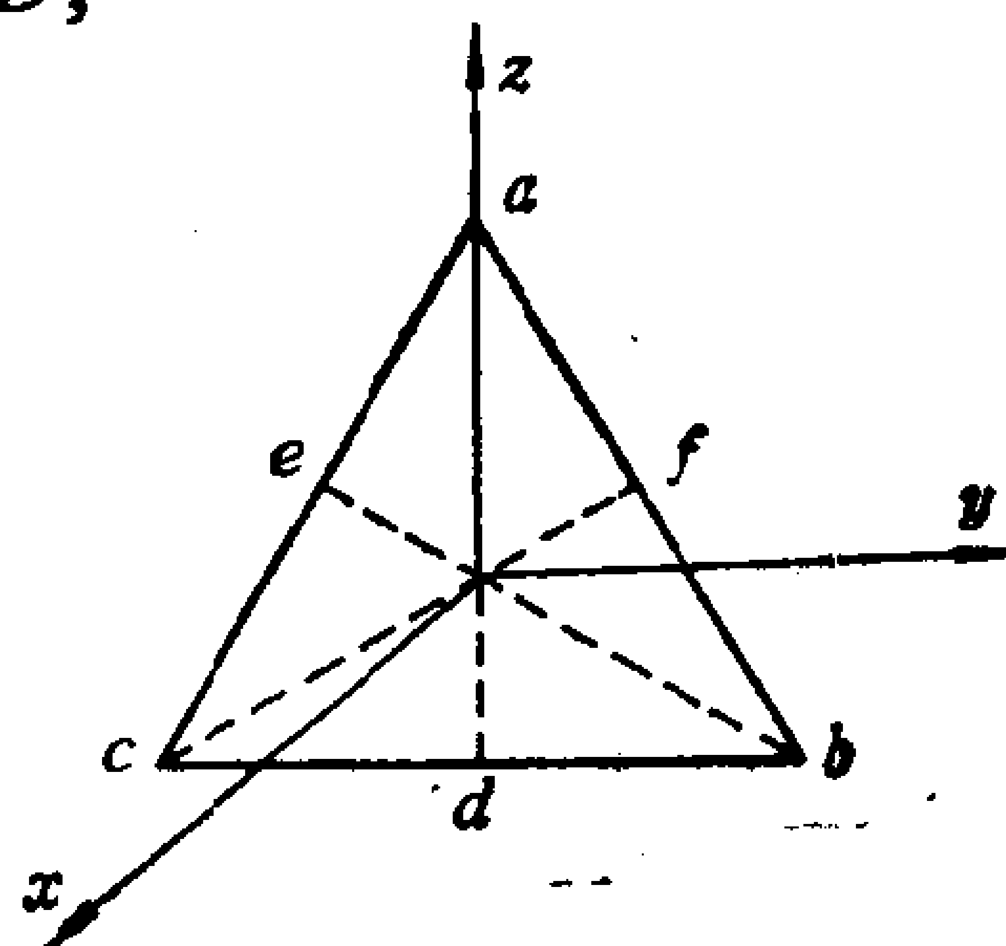


图 1.9-1

§ 1.10 晶体中对称操作的数学描述

1.10.1 主动型描述和被动型描述

(一) 主动型描述

设参考坐标不动. 如晶体中某点 P 的位矢是 $\boldsymbol{r}$，经对称操作后，该点的位置变成 P'，位矢 $\boldsymbol{r}'$. 由于坐标系不变，所以

$$\boldsymbol{r} = \boldsymbol{i}x + \boldsymbol{j}y + \boldsymbol{k}z, \tag{1.10-1}$$

$$\boldsymbol{r}' = \boldsymbol{i}x' + \boldsymbol{j}y' + \boldsymbol{k}z', \tag{1.10-2}$$

x', y', z' 与 x, y, z 之间分别有线性关系

$$\left.\begin{aligned} x' &= a_{11}x + a_{12}y + a_{13}z, \\ y' &= a_{21}x + a_{22}y + a_{23}z, \\ z' &= a_{31}x + a_{32}y + a_{33}z. \end{aligned}\right\} \tag{1.10-3}$$

写成矩阵形式，可表示为

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}, \qquad (1.10\text{-}4)$$

或

$$\boldsymbol{r}' = A\boldsymbol{r}, \qquad (1.10\text{-}5)$$

这里 $\boldsymbol{r}'$ 与 $\boldsymbol{r}$ 都是一列矩阵，而 A 为方阵.

由于 $\boldsymbol{r}$ 的长度不因对称操作而变换，即

$$x'^2 + y'^2 + z'^2 = x^2 + y^2 + z^2,$$

$$\tilde{\boldsymbol{r}}'\boldsymbol{r}' = (\tilde{A}\boldsymbol{r})(A\boldsymbol{r}) = \tilde{\boldsymbol{r}}\tilde{A}A\boldsymbol{r} = \tilde{\boldsymbol{\gamma}}\boldsymbol{r},$$

可见

$$\tilde{A}A = 1, \qquad (1.10\text{-}6)$$

$$\tilde{A} = A^{-1}, \qquad (1.10\text{-}7)$$

即 A 是正交矩阵，

$$\tilde{A}A = A\tilde{A} = I,$$

$$\sum_j \tilde{a}_{ij}a_{jk} = \sum_j a_{ji}a_{jk} = \delta_{ik}, \qquad (1.10\text{-}8)$$

或

$$\sum_j a_{ij}\tilde{a}_{jk} = \sum_j a_{ij}a_{kj} = \delta_{ik}. \qquad (1.10\text{-}9)$$

以上二式是矩阵 A 的元素所满足的正交关系．由于

$$A\tilde{A} = I,$$

$$|A|^2 = 1, \qquad (1.10\text{-}10)$$

$$|A| = \pm 1,$$

上式代表作为对称操作的矩阵 A，其行列式可能具有的数值.

（二）被动型描述

设 P 点不动，在对称操作下令坐标轴转动，也可以描述同样的结果．如操作前后沿各坐标轴的单位矢量分别是 $\boldsymbol{i},\boldsymbol{j},\boldsymbol{k}$ 和 $\boldsymbol{i}',\boldsymbol{j}',\boldsymbol{k}'$，

$$\boldsymbol{r} = \boldsymbol{i}x + \boldsymbol{j}y + \boldsymbol{k}z = \boldsymbol{i}'x' + \boldsymbol{j}'y' + \boldsymbol{k}'z',$$

这里 x', y', z' 满足式(1.10-4). 上式可表为

$$(\boldsymbol{i}'\boldsymbol{j}'\boldsymbol{k}')\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = (\boldsymbol{i}\boldsymbol{j}\boldsymbol{k})\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}. \tag{1.10-11}$$

如果

$$(\boldsymbol{i}'\boldsymbol{j}'\boldsymbol{k}') = (\boldsymbol{i}\boldsymbol{j}\boldsymbol{k})\begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} \end{pmatrix} \equiv (\boldsymbol{i}\boldsymbol{j}\boldsymbol{k})B, \tag{1.10-12}$$

将上式代入式(1.10-11),并应用式(1.10-4),则

$$(\boldsymbol{i}\boldsymbol{j}\boldsymbol{k})BA\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = (\boldsymbol{i}\boldsymbol{j}\boldsymbol{k})\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}. \tag{1.10-13}$$

由于上式对任意点都应成立,则

$$\begin{aligned} BA &= I, \\ B &= A^{-1}, \end{aligned} \tag{1.10-14}$$

即如果两种描述是等价的, B 和 A 互为逆矩阵.

1.10.2 矩阵 A 的并矢表示

为了描述晶体中可能有的对称操作以及表示各操作之间的关系,必须知道矩阵 A 的形式. 为此将 A 表示为并矢, 可在运算方面有其方便之处.

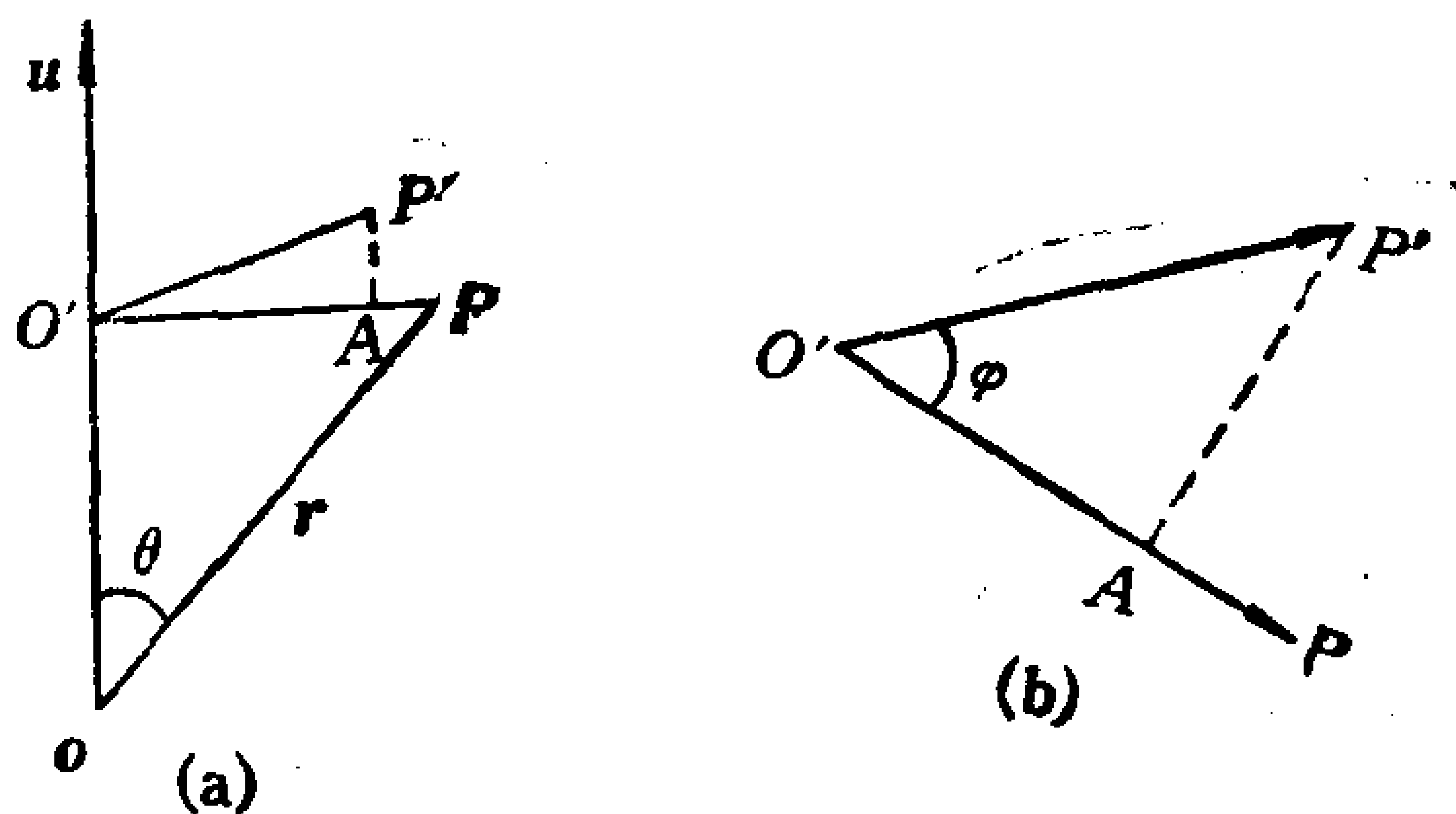


图 1.10-1

(1) 绕任意轴转 φ 角的矩阵 A 可用并矢 $\mathbf{A}$ 表示为

$$\mathbf{A} = \boldsymbol{uu} + (\mathbf{I} - \boldsymbol{uu})\cos\varphi + (\mathbf{I} \times \boldsymbol{u})\sin\varphi, \tag{1.10-15}$$

式中

$$\mathbf{I} = \boldsymbol{ii} + \boldsymbol{jj} + \boldsymbol{kk}, \tag{1.10-16}$$

而 $\boldsymbol{u}$ 是沿某转动轴的单位矢量.

当绕某个轴转动时，晶体中任意矢量 $\overrightarrow{OP}$ 沿转动轴的分量不变,用矢量 $\overrightarrow{OO'}$ 表示该分量,

$$\overrightarrow{OO'} = (\boldsymbol{r} \cdot \boldsymbol{u})\boldsymbol{u} = \boldsymbol{u}(\boldsymbol{r} \cdot \boldsymbol{u}). \tag{1.10-17}$$

如图 1.10-1 所示,

$$O'P = r\sin\theta, \tag{1.10-18}$$

这里 θ 是 $\overrightarrow{OP}$ 与 $\overrightarrow{OO'}$ 的夹角. 由图可见,

$$\overrightarrow{O'P} = \boldsymbol{r} - \boldsymbol{u}(\boldsymbol{u} \cdot \boldsymbol{r}). \tag{1.10-19}$$

令沿 $\overrightarrow{O'P}$ 的单位矢量为 $\boldsymbol{u}_1$, 则

$$\boldsymbol{u}_1 = \frac{\overrightarrow{O'P}}{O'P} = \frac{\boldsymbol{r} - \boldsymbol{u}(\boldsymbol{u} \cdot \boldsymbol{r})}{r\sin\theta}. \tag{1.10-20}$$

设 $\overrightarrow{OP}$ 经转动后成为 $\overrightarrow{OP'}$. 在 $O'P'P$ 平面上作 $P'A$ 与 $O'P$ 垂直,显然 $\overrightarrow{AP'}$ 与 $OO'P$ 平面垂直;令沿 $\overrightarrow{AP'}$ 的单位矢量为 $\boldsymbol{u}_2$, 则

$$\boldsymbol{u}_2 = \frac{\boldsymbol{u} \times \boldsymbol{r}}{|\boldsymbol{u} \times \boldsymbol{r}|} = \frac{\boldsymbol{u} \times \boldsymbol{r}}{r\sin\theta}. \tag{1.10-21}$$

注意, $O'P = O'P'$,可得

$$\begin{aligned}
\overrightarrow{OP'} &= \overrightarrow{OO'} + \overrightarrow{O'A} + \overrightarrow{AP'} \\
&= \boldsymbol{u}(\boldsymbol{u} \cdot \boldsymbol{r}) + \boldsymbol{u}_1|O'A| + \boldsymbol{u}_2|AP'| \\
&= \boldsymbol{u}(\boldsymbol{u} \cdot \boldsymbol{r}) + \frac{[\boldsymbol{r} - \boldsymbol{u}(\boldsymbol{u} \cdot \boldsymbol{r})]}{r\sin\theta} r\sin\theta\cos\varphi \\
&\quad + \frac{\boldsymbol{u} \times \boldsymbol{r}}{r\sin\theta} r\sin\theta\sin\varphi \\
&= \boldsymbol{u}(\boldsymbol{u} \cdot \boldsymbol{r}) + [\boldsymbol{r} - \boldsymbol{u}(\boldsymbol{u} \cdot \boldsymbol{r})]\cos\varphi \\
&\quad + (\boldsymbol{u} \times \boldsymbol{r})\sin\varphi,
\end{aligned}$$

上式用并矢写出为

$$\overrightarrow{OP'}=\boldsymbol{r}'=\{\boldsymbol{uu}+(\mathbf{I}-\boldsymbol{uu})\cos\varphi+\mathbf{I}\times\boldsymbol{u}\sin\varphi\}\cdot\boldsymbol{r}$$
$$=\mathbf{A}\cdot\boldsymbol{r}. \qquad (1.10\text{-}22)$$

一般情况下，如 $\mathbf{A}$ 写成

$$\mathbf{A}=(a_{11}\boldsymbol{ii}+a_{12}\boldsymbol{ij}+a_{13}\boldsymbol{ik}+a_{21}\boldsymbol{ji}+a_{22}\boldsymbol{jj}+a_{23}\boldsymbol{jk}+a_{31}\boldsymbol{ki}+a_{32}\boldsymbol{kj}+a_{33}\boldsymbol{kk}),$$

则相应的矩阵 A 为

$$A=\begin{pmatrix}a_{11}&a_{12}&a_{13}\\a_{21}&a_{22}&a_{23}\\a_{31}&a_{32}&a_{33}\end{pmatrix}.$$

$\mathbf{A}$ 由式(1.10-15)给出. 显然，该式只给出行列式 $|A|=1$ 的操作；对行列式为(−1)的对称操作，其并矢可表示为

$$\mathbf{A}=-\boldsymbol{uu}+(\mathbf{I}-\boldsymbol{uu})\cos\varphi+\mathbf{I}\times\boldsymbol{u}\sin\varphi. \qquad (1.10\text{-}23)$$

这种转动称为非正当转动.

下面我们举例说明式(1.10-15)的应用.

例一 绕 x 轴转 φ 角的矩阵

$$\boldsymbol{u}=\boldsymbol{i},\ \mathbf{I}-\boldsymbol{uu}=\boldsymbol{jj}+\boldsymbol{kk},\ \mathbf{I}\times\boldsymbol{u}=-\boldsymbol{jk}+\boldsymbol{kj},$$
$$\mathbf{A}=\boldsymbol{ii}+\boldsymbol{jj}\cos\varphi-\boldsymbol{jk}\sin\varphi+\boldsymbol{kj}\sin\varphi+\boldsymbol{kk}\cos\varphi,$$

因此

$$A=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&\cos\varphi&-\sin\varphi\\0&\sin\varphi&\cos\varphi\end{pmatrix}.$$

例二 绕[111]方向转 120° 的矩阵

$$\boldsymbol{u}=\frac{1}{\sqrt{3}}\boldsymbol{i}+\frac{1}{\sqrt{3}}\boldsymbol{j}+\frac{1}{\sqrt{3}}\boldsymbol{k}$$

$$\mathbf{I}\times\boldsymbol{u}=\frac{1}{\sqrt{3}}(\boldsymbol{ik}-\boldsymbol{ij}+\boldsymbol{ji}-\boldsymbol{jk}-\boldsymbol{ki}+\boldsymbol{kj}).$$

将 $\cos\varphi=-\frac{1}{2}$, $\sin\varphi=\frac{\sqrt{3}}{2}$ 代入式(1.10-15)后得到

$$\mathbf{A}=\boldsymbol{uu}+(\mathbf{I}-\boldsymbol{uu})\cos\varphi+(\boldsymbol{I}\times\boldsymbol{u})\sin\varphi=\boldsymbol{ik}+\boldsymbol{ji}+\boldsymbol{kj},$$

$$A=\begin{pmatrix}0&0&1\\1&0&0\\0&1&0\end{pmatrix}.$$

§ 1.11　晶体中的基本对称操作

由固体物理的知识我们知道，晶体中可能有下面几种对称操作.

E 不变操作.

C_n 正当转动 ($|A|=1$). 由于晶体周期性的限制,转角只能是 $\frac{2\pi}{n}$; $n=1,2,3,4,6$. 显然 $C_1=E$, $n=2,3,4,6$ 的转轴分别称为二度、三度、四度、六度转轴.

i 对原点的反演.

σ 镜象反映.

S_n 非正当转动 $\frac{2\pi}{n}$. 这是转动 C_n 和垂直于转动轴平面镜象反映的组合操作; $n=1,2,3,4,6$; $S_1=\sigma$, $S_2=i$.

σ_h 对水平面的反映. 水平面垂直于对称度最高的转轴.

σ_v 对垂直平面的反映. 平面通过对称轴.

σ_d 对于一个平分角平面的反映. 这个平面包含对称轴并平分两个垂直于对称轴的二度轴的夹角,显然 σ_d 是一种特殊的 σ_v.

不难证明,以垂直于某个轴的面做为镜面的反映操作,其矩阵 A 的并矢表示为

$$\mathbf{A}=\mathbf{I}-2\boldsymbol{uu},\qquad(1.11\text{-}1)$$

$\boldsymbol{u}$ 为沿该轴的单位矢量. 下面我们将介绍一些对称操作之间的关系:

(1) 一个转动 φ 角的操作和一个对包含该轴的平面 A 的镜象反映操作的乘积,是对另一个通过该轴的平面 B 的反映, A 与 B 间的夹角为 $\frac{\varphi}{2}$.

证 设转轴是 x 轴,即 $\boldsymbol{u}_1=\boldsymbol{i}$, 绕该轴的转动操作为 A_1,

$$\mathbf{A}_1=\boldsymbol{ii}+(\boldsymbol{jj}+\boldsymbol{kk})\cos\varphi+[-\boldsymbol{jk}+\boldsymbol{kj}]\sin\varphi. \quad (1.11\text{-}2)$$

对平面 A 的反映操作为 A_2,

$$\mathbf{A}_2=\mathbf{I}-2\boldsymbol{u}_2\boldsymbol{u}_2,$$

$\boldsymbol{u}_2$ 是垂直于平面 A 的单位矢量,取 $\boldsymbol{u}_2=\boldsymbol{j}$, 则

$$\mathbf{A}_2=\mathbf{I}-2\boldsymbol{jj}=\boldsymbol{ii}+\boldsymbol{kk}-\boldsymbol{jj}. \quad (1.11\text{-}3)$$

将 A_1 作用在某矢量 $\boldsymbol{r}$ 后得

$$\mathbf{A}_1\cdot\boldsymbol{r}=\boldsymbol{i}x+(\boldsymbol{j}y+\boldsymbol{k}z)\cos\varphi+[-\boldsymbol{j}z+\boldsymbol{k}y]\sin\varphi,$$

再用 A_2 作用后得

$$\begin{aligned}\mathbf{A}_2\cdot(\mathbf{A}_1\cdot\boldsymbol{r})&=\boldsymbol{i}x+\boldsymbol{k}(z\cos\varphi+y\sin\varphi)\\&\quad-\boldsymbol{j}(y\cos\varphi-z\sin\varphi). \quad (1.11\text{-}4)\end{aligned}$$

设垂直于平面 B 的单位矢量为 $\boldsymbol{u}_3$, 由于 $\boldsymbol{u}_3$ 垂直于 x 轴,$\boldsymbol{u}_3$ 必在 yz 面上. 设 $\boldsymbol{u}_3$ 与 y 轴的夹角是 θ,可将 $\boldsymbol{u}_3$ 表示为

$$\boldsymbol{u}_3=\boldsymbol{j}\cos\theta+\boldsymbol{k}\sin\theta.$$

设对平面 B 的镜象反映是 A_3, 则

$$\begin{aligned}\mathbf{A}_3&=\mathbf{I}-2\boldsymbol{u}_3\boldsymbol{u}_3\\&=\boldsymbol{ii}+\boldsymbol{jj}(1-2\cos^2\theta)-(\boldsymbol{jk}+\boldsymbol{kj})\sin 2\theta\\&\quad+\boldsymbol{kk}(1-2\sin^2\theta)\\&=\boldsymbol{ii}-\boldsymbol{jj}\cos 2\theta-(\boldsymbol{jk}+\boldsymbol{kj})\sin 2\theta\\&\quad+\boldsymbol{kk}\cos 2\theta. \quad (1.11\text{-}5)\end{aligned}$$

$\mathbf{A}_3$ 作用于矢量 $\boldsymbol{r}$ 后得

$$\begin{aligned}\mathbf{A}_3\cdot\boldsymbol{r}&=\boldsymbol{i}x-\boldsymbol{j}y\cos 2\theta-(\boldsymbol{j}z+\boldsymbol{k}y)\sin 2\theta+\boldsymbol{k}z\cos 2\theta\\&=\boldsymbol{i}x-\boldsymbol{j}(y\cos 2\theta+z\sin 2\theta)\\&\quad+\boldsymbol{k}(z\cos 2\theta-y\sin 2\theta). \quad (1.11\text{-}6)\end{aligned}$$

将上式与式(1.11-4)比较可知,如要 $A_3=A_2A_1$, 应有

$$y\cos\varphi-z\sin\varphi=y\cos 2\theta+z\sin 2\theta.$$

因此,

$$\theta=-\varphi/2,$$

这说明从 $\boldsymbol{j}$ 顺时针旋转 $\varphi/2$ 即可达 $\boldsymbol{u}_3$, 而 $\boldsymbol{j}$ 与 $\boldsymbol{u}_3$ 间夹角恰为平面 A, B 之间的夹角, 这就证明了平面 A 与平面 B 间的夹角为

$\varphi/2$.

(2) 绕轴 u 及轴 v 转动 π 角的两个转动操作的乘积是另一个转动操作,其转动轴垂直于轴 u 和轴 v,转角 φ 二倍于轴 u 和轴 v 的夹角 θ.

证 设沿轴 u 与轴 v 的单位矢量是 $\boldsymbol{u}$ 和 $\boldsymbol{v}$, $\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{v}=\cos\theta$. 为简单起见,取 u 为 x 轴, $\boldsymbol{u}=\boldsymbol{i}$;设绕 u 轴转动 π 角的操作为 A_1,则

$$\mathbf{A}_1=\boldsymbol{ii}+[\boldsymbol{jj}+\boldsymbol{kk}]\cos\pi=\boldsymbol{ii}-\boldsymbol{jj}-\boldsymbol{kk}$$
$$=2\boldsymbol{uu}-\mathbf{I}. \tag{1.11-7}$$

如设 u 轴与 v 轴所在的平面即 xy 面,则可将沿 v 轴的单位矢量写成

$$\boldsymbol{v}=\boldsymbol{i}\cos\theta+\boldsymbol{j}\sin\theta.$$

设绕 v 轴转动 π 角的操作为 A_2, 则类似于式(1.11-7),可得

$$\mathbf{A}_2=2\boldsymbol{vv}-\mathbf{I}. \tag{1.11-8}$$

将 A_1 和 A_2 相继作用在矢量 $\boldsymbol{r}$ 上,得

$$\begin{aligned}\mathbf{A}_2\cdot(\mathbf{A}_1\cdot\boldsymbol{r})&=[2\boldsymbol{vv}-\bar{\bar{I}}]\cdot[(2\boldsymbol{uu}-\mathbf{I})\cdot\boldsymbol{r}]\\&=\boldsymbol{r}+4\boldsymbol{v}(\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{u})(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{r})-2\boldsymbol{v}(\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{r})-2\boldsymbol{u}(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{r})\\&=\boldsymbol{i}(x\cos2\theta-y\sin2\theta)+\boldsymbol{j}(x\sin2\theta\\&\quad+y\cos2\theta)+\boldsymbol{k}z.\end{aligned} \tag{1.11-9}$$

令 oz 为垂直于 u, v 的转轴,且沿 oz 的单位矢量为 $\boldsymbol{k}$ · 设绕该轴转动 φ 角的操作是 A_3,则

$$\mathbf{A}_3=\boldsymbol{kk}+[\boldsymbol{ii}+\boldsymbol{jj}]\cos\varphi+\mathbf{I}\times\boldsymbol{k}\sin\varphi,$$
$$\begin{aligned}\mathbf{A}_3\cdot\boldsymbol{r}&=\boldsymbol{i}(x\cos\varphi-y\sin\varphi)+\boldsymbol{j}(y\cos\varphi+x\sin\varphi)\\&\quad+\boldsymbol{k}z.\end{aligned} \tag{1.11-10}$$

将上式与式(1.11-9)相比,当 $\varphi=2\theta$ 时,二式完全相等,从而证明了所要求证的几个对称操作之间的关系.

(3) 两个分别对平面 A 及 B 的反映操作的乘积,是一个绕以二平面交线 AB 为轴的转动,转角是 $2\varphi_{AB}$, φ_{AB} 是二平面的夹角,即

$$\sigma_A\sigma_B=C(2\varphi_{AB}). \tag{1.11-11}$$

证 设沿 A, B 二平面的法线的单位矢量分别为 $\boldsymbol{u}_A$ 和 $\boldsymbol{u}_B$,

$$\boldsymbol{u}_A=\boldsymbol{i},\ \boldsymbol{u}_B=\boldsymbol{i}\cos\theta+\boldsymbol{j}\sin\theta;\ \theta=\varphi_{AB}.$$

又设对 A, B 二平面的反映操作分别为 A_1 及 A_2,则按式(1.11-1),

$$\mathbf{A}_1 = \mathbf{I} - 2\boldsymbol{ii},$$

$$\mathbf{A}_2 = \mathbf{I} - 2\boldsymbol{u}_B\boldsymbol{u}_B.$$

二操作连续作用在某矢量 $\boldsymbol{r}$ 后得

$$\mathbf{A}_2 \cdot (\mathbf{A}_1 \cdot \boldsymbol{r}) = \boldsymbol{i}(x\cos 2\theta - y\sin 2\theta) + \boldsymbol{j}(y\cos 2\theta + x\sin 2\theta) + \boldsymbol{k}z. \quad (1.11\text{-}12)$$

由于沿二平面交线的单位矢量必与 $\boldsymbol{u}_B$ 垂直，取此单位矢量为 $\boldsymbol{k}$，设绕 $\boldsymbol{k}$ 转动 φ 角的操作为 A_3，显然

$$\mathbf{A}_3 \cdot \boldsymbol{r} = \boldsymbol{i}(x\cos\varphi - y\sin\varphi) + \boldsymbol{j}(y\cos\varphi + x\sin\varphi) + \boldsymbol{k}z.$$

与式(1.11-12)相比较得 $\varphi = 2\theta = 2\varphi_{AB}$.

(4) 将前面几个结果应用到晶体中的几个对称操作可得到下面几个结果：

(i) 两个反映面的交线是对称轴，如果两个面的夹角是 $\frac{\pi}{n}$，该轴是 n 度对称轴.

因为由式(1.11-11)可以推断，如果二平面夹角是 $\frac{\pi}{n}$，则两个连续的反映相当于一个绕平面交线转动 $\frac{2\pi}{n}$ 的对称操作，因此该交线是 n 度轴.

(ii) 如果反映面包含一个 n 度轴，则必有 $(n-1)$ 个其他的反映面，相邻反映面之间的夹角都是 $\frac{\pi}{n}$（读者可根据对称性原理自己证明）.

(iii) 由式(1.11-9) 和 (1.11-10) 可推出，如有两个夹角为 $\frac{\pi}{n}$ 的二度对称轴，必有一个与之垂直的 n 度轴.

(iv) 如果有一个二度轴及一个与之垂直的 n 度轴，则必然还有 $n-1$ 个二度轴，相邻二度轴之间的夹角都是 $\frac{\pi}{n}$.

(v) 一个二度对称轴和一个与之垂直的反映面及反演操作 i 三者之间是相倚的，当具有任何两个对称操作时，必意味着另一个对称操作的存在(读者可自证).

§ 1.12 32 个 点 群

如果不计入平移对称性，可以证明上节所介绍的这些对称操作可以组成 32 个不同的对称性群.由于群中所包含的对称操作都可看做是环绕某一点而进行的,通常把这些对称性群叫做点群,以区别于包含平移操作的空间群. 下面将对 32 个点群分别加以介绍.

1.12.1 生群元

为了更好地讨论 32 个点群,首先介绍生群元的概念. 如果一个群的元素可以用某几个群元及其幂的不同乘积来表示，则这几个元素称为该群的生群元.

1.12.2 32 个点群的符号

本书主要采用熊夫利 (Schoenflies)符号,在本节末的表 1.12-1 中列出该符号与其它符号之间的关系.

(1) 只包含转角 $\varphi = \frac{2\pi}{n}$ 的正当转动操作的群,用符号 C_n 表示,$n = 1,2,3,4,6$.

(2) 包含转角 $\varphi = \frac{2\pi}{n}$ 的非正当转动操作的群，用符号 S_n 表示,$n = 1,2,3,4,6$.

(3) 包含多于一个二度轴的群用 D 或 V 表示.

(4) 具有多于一个 $n > 2$ 的对称轴的群,用 T 或 O 表示.

(5) 如有水平镜面垂直于某个转动主轴,用下标 h 标志;对于通过转动主轴的垂直镜面,用下标 v 表示;对于平分两个水平二度轴的夹角的垂直镜面,用下标 d 标志,这两个水平二度轴与主转动轴垂直. 所谓主转动轴是指具有最高度对称性的转轴.

(6) 如有中心反演对称,用下标 i 表示.

1.12.3 32个点群

下面在每个群元后标出经该操作作用后坐标为(x, y, z)的点的新坐标，在前面的 27 个点群中，取 x 轴为主转动轴.

（一）轴转动群：$C_n, n = 1,2,3,4,6$

（1）C_1 这是对称性最低的群，只包含一个不变元素.

$$E(x,y,z).$$

（2）C_2 生群元是绕 x 轴转 π 角的操作，用 δ_{2x} 表示. 因为 $\delta_{2x}^2=E$，这个群包含两个元素，即

$$\delta_{2x}(x,\bar{y},\bar{z}),\ E(x,y,z),$$

其中 $\bar{y},\bar{z}$ 代表 $(-y),(-z)$，下同.

（3）C_3 生群元是绕 x 轴转 $\frac{2\pi}{3}$ 角的操作，用 δ_{3x} 表示. 此群包含三个元素：$\delta_{3x}, \delta_{3x}^2, \delta_{3x}^3 = E$.

$$\delta_{3x}\left(x,\ -\frac{y}{2}-\frac{\sqrt{3}}{2}z, \frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right),$$

$$\delta_{3x}^2\left(x,\ -\frac{y}{2}+\frac{\sqrt{3}}{2}z, -\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right),$$

$$E(x,y,z).$$

（4）C_4 生群元是绕 x 轴转 $\frac{\pi}{2}$ 角的转动，用 δ_{4x} 标志. 此群包含 4 个元素：

$$\delta_{4x}(x,\bar{z},y),$$
$$\delta_{4x}^2(x,\bar{y},\bar{z}) = \delta_{2x}.$$
$$\delta_{4x}^3(x,z,\bar{y}),$$
$$\delta_{4x}^4 = E(x,y,z).$$

（5）C_6 生群元是绕 x 轴转 $\frac{\pi}{3}$ 角的转动，用 δ_{6x} 标志. 此群包含 6 个元素：

$$\delta_{6x}\left(x,\ \frac{y}{2}-\frac{\sqrt{3}}{2}z,\ \frac{\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right),$$

$$\delta_{6x}^2=\delta_{3x}\left(x,\ -\frac{y}{2}-\frac{\sqrt{3}}{2}z,\ \frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right),$$

$$\delta_{6x}^3=\delta_{2x}(x,\bar{y},\ \bar{z}),$$

$$\delta_{6x}^4\left(x,\ -\frac{y}{2}+\frac{\sqrt{3}}{2}z,\ \frac{-\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right),$$

$$\delta_{6x}^5\left(x,\ \frac{y}{2}+\frac{\sqrt{3}}{2}z,\ \frac{-\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right),$$

$$\delta_{6x}^6=E(x,\ y,\ z).$$

可以看出,以上 6 个轴转动群都是阿贝尔群.

(二) 轴转动群与 σ_h 的组合: C_{nh} 群

显然,C_1,C_2,C_3,C_4,C_6 可与 σ_h 组成 C_{1h},C_{2h},C_{3h},C_{4h} 和 C_{6h}.

(6) C_{1h} 生群元是 $\sigma_h=\sigma_{yz}(\bar{x},\ y,\ z)$. 因为 x 轴是主轴,与主轴垂直的反映面是 yz 面,群元为

$$\sigma_{yz}(\bar{x},y,\ z),$$
$$\sigma_{yz}^2=E(x,y,z),$$

这里 σ_{yz} 的下标 yz 表明反映面为 yz 面.

如取主轴为 y 轴,则 $\sigma_h=\sigma_{xz}(x,\ \bar{y},\ z)$,以此形成的群元素为

$$\sigma_{xz}(x,\bar{y},\ z),$$
$$\sigma_{xz}^2=E(x,\ y,\ z),$$

此二群是等价的. 因为主轴名称的选取是任意的,故不难看出 $C_{1h}=C_{1v}$

(7) C_{2h} 生群元是 C_2 及 σ_{yz}. 群元有:

$$\delta_{2x}(x,\bar{y},\bar{z}),\qquad \sigma_{yz}(\bar{x},y,z),$$
$$\delta_{2x}^2=E(x,y,z),\quad \sigma_{yz}\delta_{2x}=i(\bar{x},\bar{y},\ \bar{z}).$$

由 $\sigma_{yz}=i\delta_{2x}$ 可知 $C_{2h}=C_{2i}=C_2\otimes C_i$.

(8) C_{3h} 生群元是 C_3 及 σ_{yz}. 群元有

$$\delta_{3x}\left(x,\ -\frac{1}{2}y-\frac{\sqrt{3}}{2}z,\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right),$$

$$\sigma_{yz}(\bar{x},y,z),$$

$$\delta_{3x}^2\left(x,-\frac{1}{2}y+\frac{\sqrt{3}}{2}z,\frac{-\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right),$$

$$\sigma_{yz}\delta_{3x}\left(\bar{x},-\frac{1}{2}y-\frac{\sqrt{3}}{2}z,\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right),$$

$$\delta_{3x}^3=E(x,y,z),$$

$$\sigma_{yz}\delta_{3x}^2\left(\bar{x},-\frac{1}{2}y+\frac{\sqrt{3}}{2}z,-\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right).$$

（9）C_{4h} 生群元是 δ_{4x} 及 σ_{yz} 或 δ_{4x} 及 i。
群元有

$$\delta_{4x}(x,\bar{z},y),\ \sigma_{yz}(\bar{x},y,z)=i\delta_{4x}^2,$$
$$\delta_{4x}^2(x,\bar{y},\bar{z}),\ \sigma_{yz}\delta_{4x}(\bar{x},\bar{z},y)=i\delta_{4x}^3,$$
$$\delta_{4x}^3(x,z,\bar{y}),\ \sigma_{yz}\delta_{4x}^2=i(\bar{x},\bar{y},\bar{z}),$$
$$\delta_{4x}^4=E(x,y,z),\ \sigma_{yz}\delta_{4x}^3(\bar{x},z,\bar{y})=i\delta_{4x},$$

因此 $C_{4h}=C_{4i}=C_4\otimes C_i$。

（10）C_{6h} 生群元是 δ_{6x} 和 σ_{yz}。群元有

$$\delta_{6x}\left(x,\frac{y}{2}-\frac{\sqrt{3}}{2}z,\frac{\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right),$$

$$\sigma_{yz}(\bar{x},y,z)=i\delta_{6x}^3,$$

$$\delta_{6x}^2\left(x,\ -\frac{y}{2}-\frac{\sqrt{3}}{2}z,\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right),$$

$$\sigma_{yz}\delta_{6x}\left(\bar{x},\frac{y}{2}-\frac{\sqrt{3}}{2}z,\frac{\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right)=i\delta_{6x}^4,$$

$$\delta_{6x}^3(x,\bar{y},\bar{z}),$$

$$\sigma_{yz}\delta_{6x}^2\left(\bar{x},-\frac{y}{2}-\frac{\sqrt{3}}{2}z,\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right)=i\delta_{6x}^5,$$

$$\delta_{6x}^4\left(x, -\frac{y}{2}+\frac{\sqrt{3}}{2}z, \frac{-\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right),$$

$$\sigma_{yz}\delta_{6x}^3(\bar{x},\bar{y},\bar{z})=i,$$

$$\delta_{6x}^5\left(x, \frac{y}{2}+\frac{\sqrt{3}}{2}z, \frac{-\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right),$$

$$\sigma_{yz}\delta_{6x}^4\left(\bar{x},-\frac{y}{2}+\frac{\sqrt{3}}{2}z, -\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right)=i\delta_{6x},$$

$$\delta_{6x}^6=E(x,y,z),$$

$$\sigma_{yz}\delta_{6x}^5\left(\bar{x},\frac{y}{2}+\frac{\sqrt{3}}{2}z, -\frac{\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right)=i\delta_{6x}^2,$$

因此 $C_{6h}=C_6\otimes C_i$.

（三）轴转动群与 σ_v 的组合

C_{nv} 群一共可组成 C_{1v}, C_{2v}, C_{3v}, C_{4v}, C_{6v}, 但(二)中已述，$C_{1v}=\sigma_{1h}$, 因此只有 C_{2v},C_{3v},C_{4v},C_{6v} 是与前面不同的群.

(11) C_{2v}　生群元是 δ_{2x}, σ_{xz}; σ_{xz} 代表对通过主轴的 xz 平面的镜象反映. 包含的群元素有

$$\delta_{2x}(x,\bar{y},\bar{z}),\qquad \sigma_{xz}\delta_{2x}=\delta_{2x}\sigma_{xz}=\sigma_{xy}(x,y,\bar{z}),$$
$$\delta_{2x}^2=E(x,y,z),\ \sigma_{xz}E=\sigma_{xz}(x,\bar{y},z).$$

这与上节介绍的对称操作的性质(一)相符合，即如有一个转动 π 角的操作和一个对包含该转轴的平面 A 的反映，则相当于一个通过该轴的另一个面的反映，此平面与平面 A 的夹角是 $\frac{\pi}{2}$. 在 C_{2v} 群中，A 平面是 xz 面，而 B 平面即与之垂直的 xy 面，两个平面都包含主轴 x 轴.

(12) C_{3v}　生群元是 δ_{3x} 与 σ_{xz}. 根据上节的性质（一），除 σ_{xz} 外还有对与 xz 面成 $\frac{\pi}{3}$ 及 $\frac{2\pi}{3}$ 角的平面的反映，分别用 σ_v' 及 σ_v'' 来标志. 群元有

$$\delta_{3x}\left(x, -\frac{y}{2}-\frac{\sqrt{3}}{2}z, \frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right),$$

$$\sigma_{xz}E=\sigma_{xz}(x,y,z),$$

$$\delta_{3x}^{2}\left(x, -\frac{y}{2}+\frac{\sqrt{3}}{2}z, -\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right),$$

$$\sigma_{xz}\delta_{3x}=\sigma_v''\left(x,\frac{y}{2}+\frac{\sqrt{3}}{2}z, \frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right),$$

$$\delta_{3x}^{3}=E(x,y,z),$$

$$\sigma_{xz}\delta_{3x}^{2}=\sigma_v'\left(x,\frac{y}{2}-\frac{\sqrt{3}}{2}z, -\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right).$$

(13) C_{4v} 生群元是 δ_{4x} 与 σ_{xz}. 群元有

$\delta_{4x}(x,\bar{z},y)$, $\sigma_{xz}E=\sigma_{xz}(x,\bar{y},z)$,

$\delta_{4x}^{2}(x,\bar{y},\bar{z})$, $\sigma_{xz}\delta_{4x}=\sigma_{d1}(x,z,y)$,

$\delta_{4x}^{3}(x,z,\bar{y})$, $\sigma_{xz}\delta_{4x}^{2}=\sigma_{xy}(x,y,\bar{z})$,

$\delta_{4x}^{4}=E(x,y,z)$, $\sigma_{xz}\delta_{4x}^{3}=\sigma_{d2}(x,\bar{z},\bar{y})$.

d_1, d_2 面见图1.12-1.

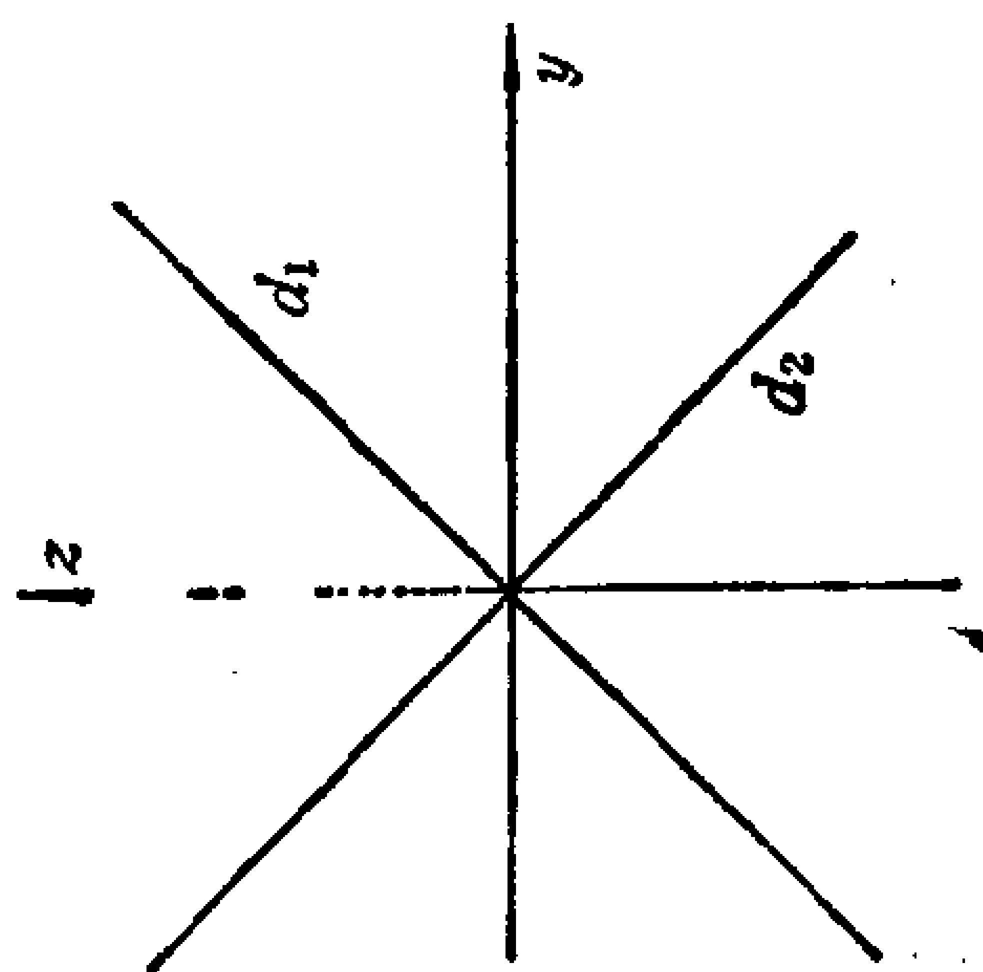


图 1.12-1

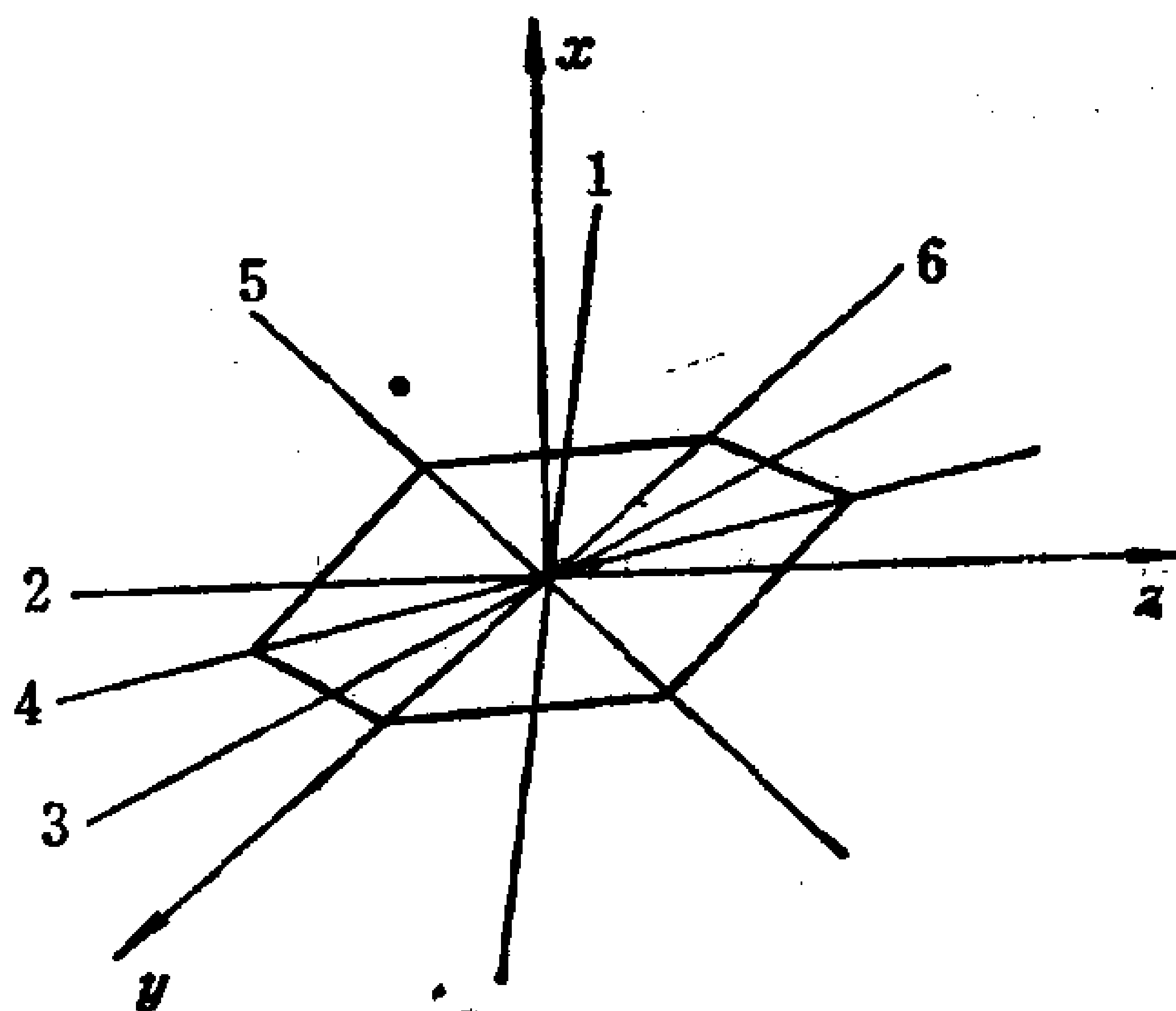


图 1.12-2

(14) C_{6v} 生群元是 δ_{6x} 与 σ_{xz}. 群元有

$$\delta_{6x}\left(x, \frac{y}{2}-\frac{\sqrt{3}}{2}z, \frac{\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right),$$

$$\sigma_{xz}E = \sigma_{xz}(x, \bar{y}, z),$$

$$\delta_{6x}^2\left(x, -\frac{y}{2} - \frac{\sqrt{3}}{2}z, \frac{\sqrt{3}}{2}y - \frac{1}{2}z\right),$$

$$\sigma_{xz}\delta_{6x} = \sigma_{x5}\left(x, -\frac{y}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2}z, \frac{\sqrt{3}}{2}y + \frac{1}{2}z\right),$$

$$\delta_{6x}^3(x, \bar{y}, \bar{z}),$$

$$\sigma_{xz}\delta_{6x}^2 = \sigma_{x1}\left(x, \frac{y}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2}z, \frac{\sqrt{3}}{2}y - \frac{1}{2}z\right),$$

$$\delta_{6x}^4\left(x, -\frac{y}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2}z, -\frac{\sqrt{3}}{2}y - \frac{1}{2}z\right),$$

$$\sigma_{xz}\delta_{6x}^3 = \sigma_{xy}(x, y, \bar{z}),$$

$$\delta_{6x}^5\left(x, \frac{y}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2}z, -\frac{\sqrt{3}}{2}y + \frac{1}{2}z\right),$$

$$\sigma_{xz}\delta_{6x}^4 = \sigma_{x3}\left(x, \frac{y}{2} - \frac{\sqrt{3}}{2}z, -\frac{\sqrt{3}}{2}y - \frac{1}{2}z\right),$$

$$\delta_{6x}^6 = E(x, y, z),$$

$$\sigma_{xz}\delta_{6x}^5 = \sigma_{x4}\left(x, -\frac{y}{2} - \frac{\sqrt{3}}{2}z, -\frac{\sqrt{3}}{2}y + \frac{1}{2}z\right).$$

面 x_1，x_3 x_4，x_5 见图 1.12-2.

（四）非正当转动群 S_n

可有 S_1, S_2, S_3, S_4, S_6，但 S_1 为使 (x, y, z) 变成 $(\bar{x}, y, z)$ 的操作，与 σ_{yz} 的效果相同，故群 S_1 即群 C_{1h}.

(15) S_2　生群元是 i，群元有

$$i(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}),$$
$$i^2 = E(x, y, z).$$

可以证明，S_3 与后面要介绍的 C_{3h} 重复.

(16) S_4　生群元是 $\sigma_{yz}\delta_{4x} = \delta'_{4x}(\bar{x}, \bar{z}, y)$，

群元有

$$\delta'_{4x}(\bar{x}, \bar{z}, y), \qquad \delta'^2_{4x}(x, \bar{y}, \bar{z}),$$
$$\delta'^3_{4x}(\bar{x}, z, \bar{y}), \qquad \delta'^4_{4x} = E(x, y, z).$$

(17) S_6 生群元是 $\sigma_{yz}\delta_{6x}=\delta'_{6x}$. 群元有

$$\delta'_{6x}\left(\bar{x},\frac{y}{2}-\frac{\sqrt{3}}{2}z,\frac{\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right)=i\delta_{3x}^{2},$$

$$\delta'^{2}_{6x}=\delta_{3x}\left(x,-\frac{y}{2}-\frac{\sqrt{3}}{2}z,\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right),$$

$$\delta'^{3}_{6x}=i(\bar{x},\bar{y},\bar{z}),$$

$$\delta'^{4}_{6x}\left(x,-\frac{y}{2}+\frac{\sqrt{3}}{2}z,-\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right)=\delta_{3x}^{2},$$

$$\delta'^{5}_{6x}\left(\bar{x},\frac{1}{2}y+\frac{\sqrt{3}}{2}z,-\frac{\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right)=i\delta_{3x},$$

$$\delta'^{6}_{6x}=E(x,y,z).$$

因此也可把 S_6 写成 $C_{3i}=C_3\otimes C_i$.

(五) 具有垂直于主轴的 n 个二度轴群 D_n

由于 $D_1=C_2$, 下面写出 D_2,D_3,D_4,D_6 的生群元与群元.

(18) D_2 生群元为 δ_{2x} 以及 δ_{2y}, 群元有

$$\delta_{2x}(x,\bar{y},\bar{z}),\ \delta_{2x}^{2}=E(x,y,z),$$

$$\delta_{2y}(\bar{x},y,\bar{z}),$$

$$\delta_{2y}\delta_{2x}=\delta_{2z}(\bar{x},\bar{y},z).$$

这个群又称为 V 群(取自德文 Vierergruppe)

(19) D_3 生群元为 δ_{3x} 及 δ_{2y}. 群元为

$$\delta_{3x}\left(x,-\frac{y}{2}-\frac{\sqrt{3}}{2}z,\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right),$$

$$\delta_{2y}\delta_{3x}\left(\bar{x},-\frac{y}{2}-\frac{\sqrt{3}}{2}z,-\frac{\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right),$$

$$\delta_{3x}^{2}\left(x,-\frac{y}{2}+\frac{\sqrt{3}}{2}z,-\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right),$$

$$\delta_{2y}\delta_{3x}^{2}\left(\bar{x},-\frac{y}{2}+\frac{\sqrt{3}}{2}z,\frac{\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right),$$

$$\delta_{3x}^{3}=E(x,y,z),\ \delta_{2y}(\bar{x},y,\bar{z}).$$

(20) D_4　生群元为 δ_{4x} 及 δ_{2y}，群元有

$$\delta_{4x}(x,\bar{z},y),\ \delta_{2y}\delta_{4x}(\bar{x},\bar{z},\bar{y}),$$
$$\delta_{4x}^2(x,\bar{y},\bar{z}),\ \delta_{2y}\delta_{4x}^2(\bar{x},\bar{y},z),$$
$$\delta_{4x}^3(x,z,\bar{y}),\ \delta_{2y}\delta_{4x}^3(\bar{x},z,y),$$
$$\delta_{4x}^4=E(x,y,z),\ \delta_{2y}(\bar{x},y,\bar{z}).$$

(21) D_6　生群元为 δ_{6x} 及 δ_{2y}，群元有

$$\delta_{6x}\left(x,\frac{y}{2}-\frac{\sqrt{3}}{2}z,\frac{\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right),$$
$$\delta_{2y}\delta_{6x}\left(\bar{x},\frac{y}{2}-\frac{\sqrt{3}}{2}z,-\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right),$$
$$\delta_{6x}^2=\delta_{3x}\left(x,-\frac{y}{2}-\frac{\sqrt{3}}{2}z,\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right),$$
$$\delta_{2y}\delta_{3x}\left(\bar{x},-\frac{y}{2}-\frac{\sqrt{3}}{2}z,-\frac{\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right),$$
$$\delta_{6x}^3=\delta_{2x}(x,\bar{y},\bar{z}),$$
$$\delta_{2y}\delta_{2x}(\bar{x},\bar{y},\bar{z})=\delta_{2z},$$
$$\delta_{6x}^4\left(x,-\frac{\sqrt{y}}{2}+\frac{\sqrt{3}}{2}z,-\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right),$$
$$\delta_{2y}\delta_{6x}^4\left(\bar{x},-\frac{y}{2}+\frac{\sqrt{3}}{2}z,\frac{\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right),$$
$$\delta_{6x}^5\left(x,\frac{y}{2}+\frac{\sqrt{3}}{2}z,-\frac{\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right),$$
$$\delta_{2y}\delta_{6x}^5\left(\bar{x},\frac{y}{2}+\frac{\sqrt{3}}{2}z,\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right),$$
$$\delta_{6x}^6=E(x,y,z),\ \delta_{2y}(\bar{x},y,\bar{z}).$$

(六) D_{nh} 群

这是 D_n 与水平反映面 σ_{yz} 的组合，由于 $D_{1h}=C_{2v}$，只有D_{2h}，D_{3h}，D_{4h}，D_{6h}.

(22) $D_{2h}=D_2\otimes C_i$.

(23) D_{3h}　生群元为 δ_{3x}，δ_{2y} 和σ_{yz}，群元为

$$\delta_{3x}\left(x, -\frac{y}{2}-\frac{\sqrt{3}}{2}z, \frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right),$$

$$\sigma_{yz}\delta_{3x}\left(\bar{x}, -\frac{y}{2}-\frac{\sqrt{3}}{2}z, \frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right),$$

$$\delta_{3x}^2\left(x, -\frac{y}{2}+\frac{\sqrt{3}}{2}z, -\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right),$$

$$\sigma_{yz}\delta_{3x}^2\left(\bar{x}, -\frac{y}{2}+\frac{\sqrt{3}}{2}z, -\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right),$$

$$\delta_{3x}^3=E(x,y,z), \qquad \sigma_{yz}(\bar{x},y,z),$$

$$\delta_{2y}(\bar{x}, y,\bar{z}), \qquad \sigma_{yz}\delta_{2y}(x,y,\bar{z})=\sigma_{xy},$$

$$\delta_{2y}\delta_{3x}\left(\bar{x}, -\frac{y}{2}-\frac{\sqrt{3}}{2}z, -\frac{\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right),$$

$$\sigma_{xy}\delta_{3x}\left(\bar{x}, -\frac{y}{2}-\frac{\sqrt{3}}{2}z, -\frac{\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right),$$

$$\delta_{2y}\delta_{3x}^2\left(\bar{x}, -\frac{y}{2}+\frac{\sqrt{3}}{2}z, \frac{\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right),$$

$$\sigma_{xy}\delta_{3x}^2\left(x, -\frac{y}{2}+\frac{\sqrt{3}}{2}z, \frac{\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right).$$

(24) D_{4h}　生群元为 δ_{4x}, δ_{2y} 及 σ_{yz},群元为

$$\delta_{4x}(x,\bar{z},y), \qquad \sigma_{yz}\delta_{4x}(\bar{x},\bar{z},y)=i\delta_{4x}^3,$$

$$\delta_{4x}^2(x,\bar{y},\bar{z})=\delta_{2x}, \quad \sigma_{yz}\delta_{4x}^2(\bar{x},\bar{y},\bar{z})=i,$$

$$\delta_{4x}^3(x,z,\bar{y}), \qquad \sigma_{yz}\delta_{4x}^2(\bar{x},z,\bar{y})=i\delta_{4x},$$

$$\delta_{4x}^4=E(x,y,z), \quad \sigma_{yz}(\bar{x},y,z)=i\delta_{4x}^2,$$

$$\delta_{2y}\delta_{4x}(\bar{x},\bar{z},\bar{y}), \qquad \sigma_{yz}\delta_{2y}\delta_{4x}(x,\bar{z},\bar{y})=i\delta_{2y}\delta_{4x}^3,$$

$$\delta_{2y}\delta_{2x}(\bar{x},\bar{y},z), \qquad \sigma_{yz}\delta_{2y}\delta_{2x}(x,\bar{y},z)=i\delta_{2y},$$

$$\delta_{2y}\delta_{4x}^3(\bar{x},z,y), \qquad \sigma_{yz}\delta_{2y}\sigma_{4x}^3(x,z,y)=i\delta_{2y}\delta_{4x},$$

$$\delta_{2y}(\bar{x},y,\bar{z}) \qquad \sigma_{yz}\delta_{2y}(x,y,\bar{z})=i\delta_{2y}\delta_{2x},$$

因此 $D_{4h}=D_4\otimes C_i$.

(25) D_{6h}　生群元为 δ_{6x}, δ_{2y} 与 σ_{yz}. 和前面一样可写出 D_{6h} 的 24 个群元. 群元为

$$\delta_{6x}\left(x,\ \frac{y}{2}-\frac{\sqrt{3}}{2}z,\ \frac{\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right),$$

$$\sigma_{yz}\delta_{6x}\left(\bar{x},\ \frac{y}{2}-\frac{\sqrt{3}}{2}z,\ \frac{\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right)=i\delta_{6x}^{4},$$

$$\delta_{6x}^{2}=\delta_{3x}\left(x,\ -\frac{y}{2}-\frac{\sqrt{3}}{2}z,\ \frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right),$$

$$\sigma_{yz}\delta_{6x}^{2}\left(\bar{x},\ -\frac{y}{2}-\frac{\sqrt{3}}{2}z,\ \frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right)=i\delta_{6x}^{5},$$

$$\delta_{6x}^{3}=\delta_{2x}(x,\bar{y},\bar{z}),\ \ \sigma_{yz}\delta_{6x}^{3}(\bar{x},\bar{y},\bar{z})=i,$$

$$\delta_{6x}^{4}\left(x,\ -\frac{y}{2}+\frac{\sqrt{3}}{2}z,\ -\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right),$$

$$\sigma_{yz}\delta_{6x}^{4}\left(\bar{x},\ -\frac{y}{2}+\frac{\sqrt{3}}{2}z,-\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right)=i\delta_{6x},$$

$$\delta_{6x}^{5}\left(x,\ \frac{y}{2}+\frac{\sqrt{3}}{2}z,-\frac{\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right),$$

$$\sigma_{yz}\delta_{6x}^{5}=\left(\bar{x},\ \frac{y}{2}+\frac{\sqrt{3}}{2}z,-\frac{\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right)=i\delta_{6x}^{2},$$

$$\delta_{6x}^{6}=E(x,y,z),\ \ \sigma_{yz}(\bar{x},y,z)=i\delta_{6x}^{3},$$

$$\delta_{2y}\delta_{6x}\left(\bar{x},\ \frac{y}{2}-\frac{\sqrt{3}}{2}z,-\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right),$$

$$\sigma_{yz}\delta_{2y}\delta_{6x}\left(x,\ \frac{y}{2}-\frac{\sqrt{3}}{2}z,\ -\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right)=i\delta_{2y}\delta_{6x}^{4},$$

$$\delta_{2y}\delta_{3x}\left(\bar{x},\ -\frac{y}{2}-\frac{\sqrt{3}}{2}z,\ -\frac{\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right),$$

$$\sigma_{yz}\delta_{2y}\delta_{3x}\left(x,\ -\frac{y}{2}-\frac{\sqrt{3}}{2}z,\ -\frac{\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right)=i\delta_{2y}\delta_{6x}^{5},$$

$$\delta_{2y}\delta_{2x}(\bar{x},\bar{y},z)=\delta_{2z},\ \ \sigma_{yz}\delta_{2z}(x,\bar{y},z)=i\delta_{2y}$$

$$\delta_{2y}\delta_{6x}^{4}\left(\bar{x},\ -\frac{y}{2}+\frac{\sqrt{3}}{2}z,\ \frac{\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right),$$

$$\sigma_{yz}\delta_{2y}\delta_{6x}^{1}\left(x,-\frac{y}{2}+\frac{\sqrt{3}}{2}z,\frac{\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right)=i\delta_{2y}\delta_{6x},$$

$$\delta_{2y}\delta_{6x}^{5}\left(\bar{x},\frac{y}{2}+\frac{\sqrt{3}}{2}z,\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right),$$

$$\sigma_{yz}\delta_{2y}\delta_{6x}^{5}\left(x,\frac{y}{2}+\frac{\sqrt{3}}{2}z,\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right)=i\delta_{2y}\delta_{6x}^{2},$$

$\delta_{2y}(\bar{x},y,\bar{z})$, $\sigma_{yz}\delta_{2y}(x,y,\bar{z})=i\delta_{2x}$.

因此 $D_{6h}=D_6\otimes C_i$.

（七）D_{nd} 群

这是 D_n 与平分二度轴而且通过主转动轴的平面的反映操作的组合. D_{nd} 共有 $4n$ 个群元. $2n$ 个是纯转动，n 个是镜象反映，另外有 n 个是转动与反映的组合.

(26) $D_{2d}(V_d)$ 生群元为 $\delta_{2x},\delta_{2y},\delta'_{4x}(\bar{x},\bar{z},y)$，群元为

$\delta_{2x}(x,\bar{y},\bar{z})$, $\delta'_{4x}\delta_{2x}(\bar{x},z,\bar{y})$,

$\delta_{2y}(\bar{x},y,\bar{z})$, $\delta'_{4x}\delta_{2y}(x,z,y)$,

$\delta_{2x}\delta_{2y}=\delta_{2z}(\bar{x},\bar{y},z)$, $\delta'_{4x}\delta_{2z}(x,\bar{z},\bar{y})$,

$\delta_{2x}^2=E(x,y,z)$, $\delta'_{4x}(\bar{x},\bar{z},y)$.

(27) $D_{3d}(D_{3i})$ 生群元为 δ_{3x}, δ_{2y} 及反演操作 i，群元为

$$\delta_{3x}\left(x,-\frac{y}{2}-\frac{\sqrt{3}}{2}z,\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right),$$

$$i\delta_{3x}\left(\bar{x},\frac{y}{2}+\frac{\sqrt{3}}{2}z,-\frac{\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right),$$

$$\delta_{3x}^2\left(x,-\frac{y}{2}+\frac{\sqrt{3}}{2}z,-\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right),$$

$$i\delta_{3x}^2\left(\bar{x},\frac{y}{2}-\frac{\sqrt{3}}{2}z,\frac{\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right),$$

$\delta_{3x}^3=E(x,y,z)$, $i(\bar{x},\bar{y},\bar{z})$,

$$\delta_{2y}\delta_{3x}\left(\bar{x},-\frac{y}{2}-\frac{\sqrt{3}}{2}z,-\frac{\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right),$$

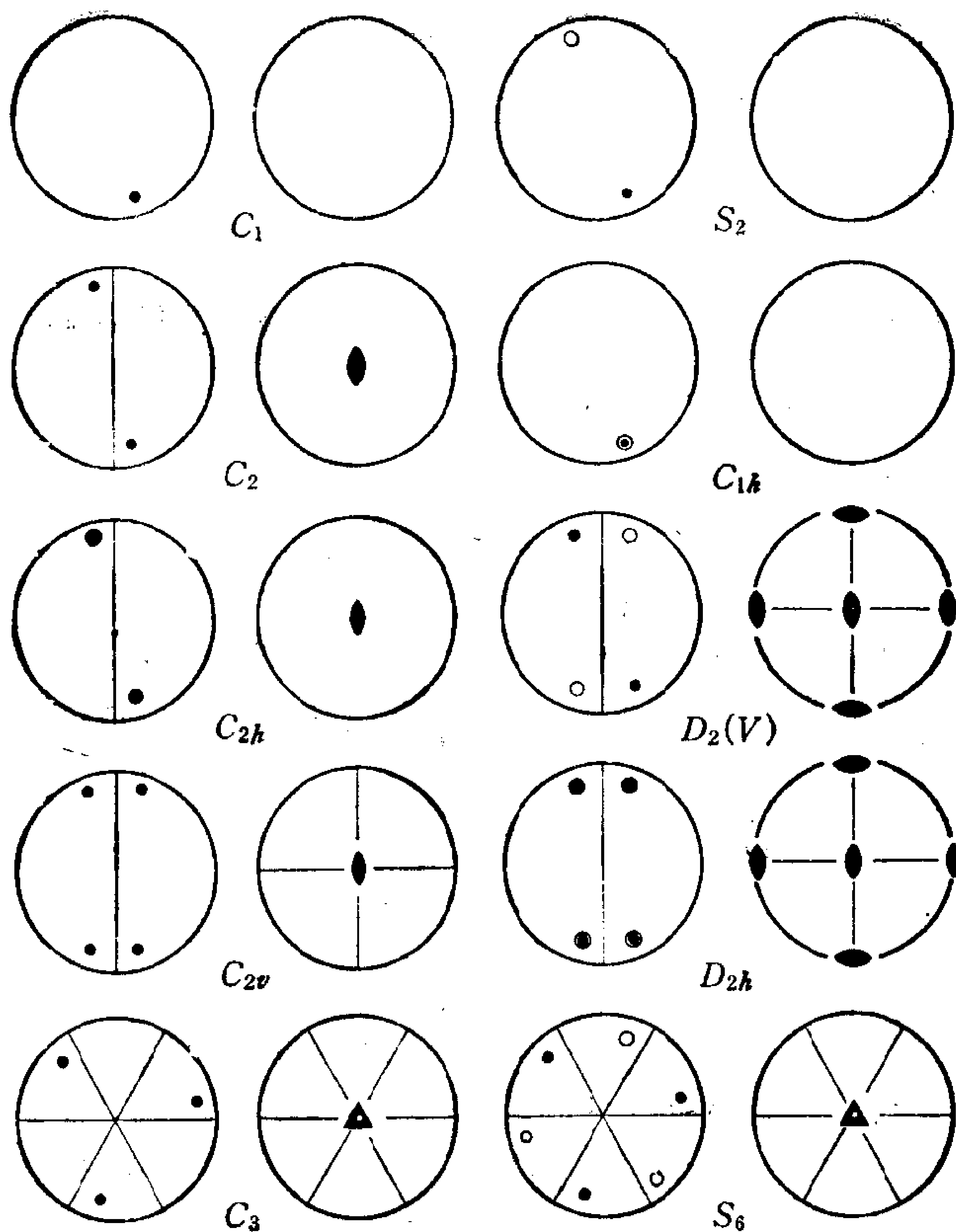


图 1.12-3 点

$$i\delta_{2y}\delta_{3x}\left(x,\ \frac{y}{2}+\frac{\sqrt{3}}{2}z,\ \frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right),$$

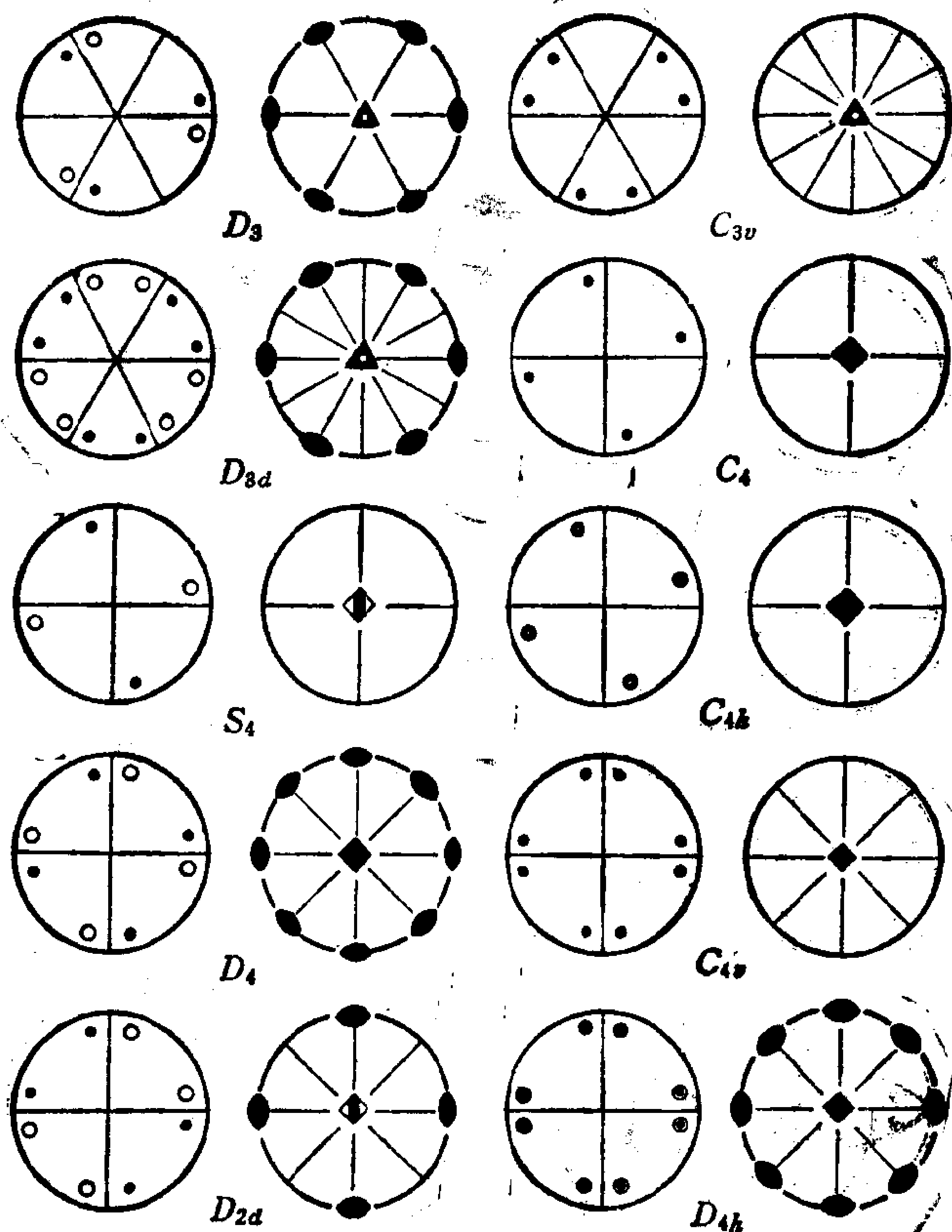
$$\delta_{2y}\delta_{3x}^2\left(\bar{x},\ -\frac{y}{2}+\frac{\sqrt{3}}{2}z,\ \frac{\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right),$$

$$i\delta_{2y}\delta_{3x}^2\left(x,\ \frac{y}{2}-\frac{\sqrt{3}}{2}z,\ -\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right),$$

$$\delta_{2y}(\bar{x},y,\bar{z}),\ i\delta_{2y}(x,\bar{y},z),$$

因此 $D_{3d}=D_3\otimes C_i$.

可以证明,不可能有 $n>3$ 的 D_{nd} 群,因为否则就有大于 6 度



群投影图

的转动反映轴.

常用如图 1.12-3 所示的 27 个点群的投影图来直观地表示上述点群的操作. ×与○分别代表纸面上下离纸面等距离的点. 实线代表反映面. 有◆、▲、■、⬢等符号处分别代表有通过该点垂直于纸面的二度、三度、四度与六度转轴；但圆周上的⬮则代表纸面内的二度转轴.

(八) T, T_d, T_h, O 和 O_h 群

这是五个对称性较高的群,具有一个以上的 $n>2$ 的转动轴.

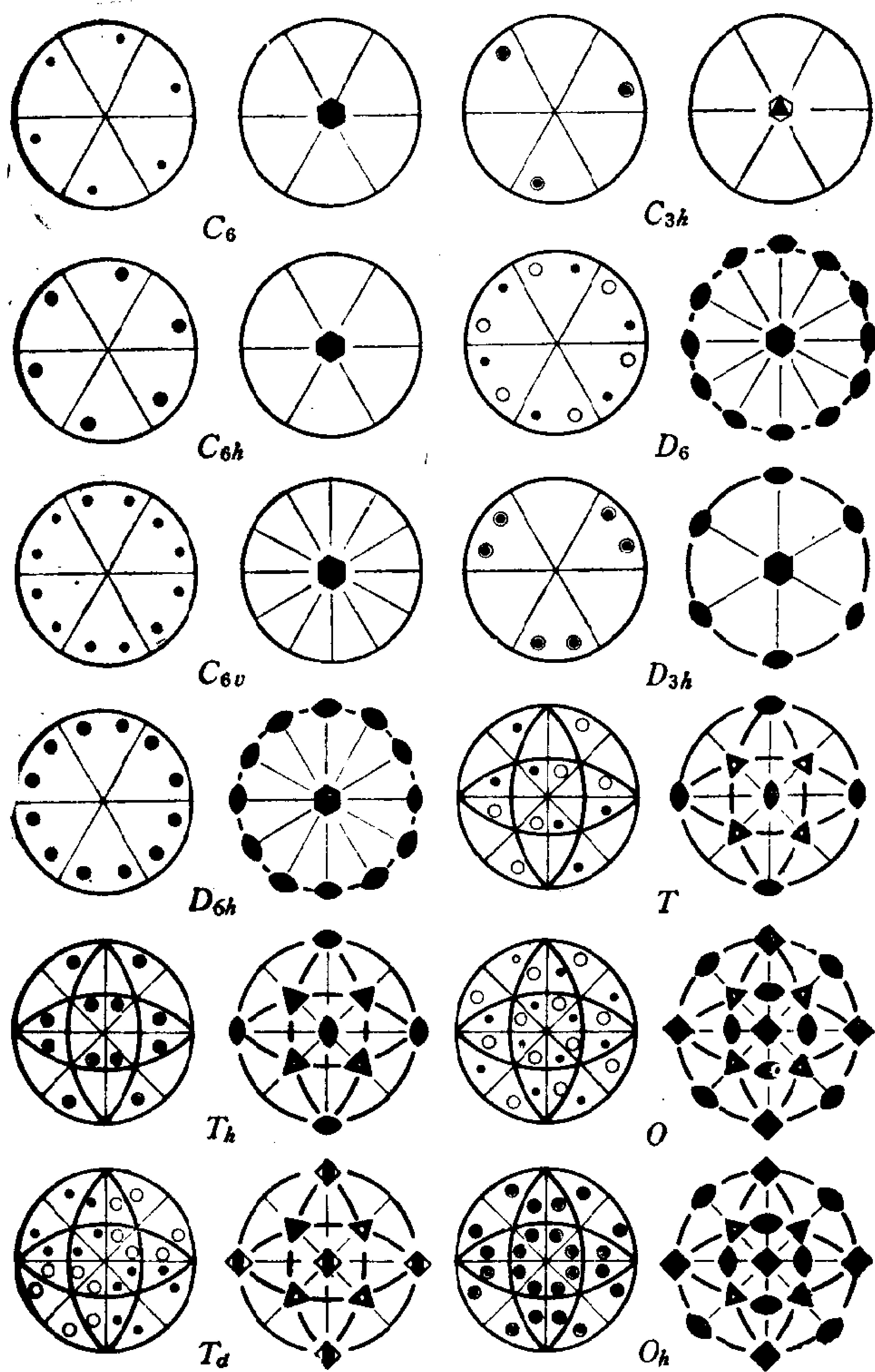


图 1.12-3 续

(28) 四面体群 T　生群元是 $\delta_{2x}(x,\ \bar{y},\ \bar{z})$ 及绕[111]方向的轴转 120° 的操作(以 $\delta_{3xyz}(z,\ x,\ y)$ 标志). T 群共有 12 个群元,

$$R_1 = E(x, y, z),$$

$$R_2 = \delta_{2x}(x, \bar{y}, \bar{z}),$$

$$R_3 = \delta_{2y}(\bar{x}, y, \bar{z}),$$

$R_4 = \delta_{2z}(\bar{x},\bar{y},z)$,

$R_5 = \delta_{3xyz}(z,x,y)$ 即绕[111]轴转 120°,

$R_6 = \delta_{3xyz}^{-1}(y,z,x)$ 即绕[111]轴转(−120°),

$R_7 = \delta_{3\bar{x}y\bar{z}}(z,\bar{x},\bar{y})$ 即绕[$\bar{1}1\bar{1}$]轴转 120°,

$R_8 = \delta_{3\bar{x}y\bar{z}}^{-1}(\bar{y},\bar{z},x)$即绕[$\bar{1}1\bar{1}$]轴转(−120°),

$R_9 = \delta_{3x\bar{y}\bar{z}}(\bar{z},\bar{x},y)$即绕[$1\bar{1}\bar{1}$]轴转 120°,

$R_{10} = \delta_{3x\bar{y}\bar{z}}^{-1}(\bar{y},z,\bar{x})$ 即绕[$1\bar{1}\bar{1}$]轴转(−120°),

$R_{11} = \delta_{3\bar{x}\bar{y}z}(\bar{z},x,\bar{y})$ 即绕[$\bar{1}\bar{1}1$]轴转 120°,

$R_{12} = \delta_{3\bar{x}\bar{y}z}^{-1}(y,\bar{z},\bar{x})$ 即绕[$\bar{1}\bar{1}1$]轴转(−120°).

(29) T_h　$T_h = T \otimes C_i$. 群元包括T群所有的 12 个群元以及 i 分别与这 12 个群元的乘积.

(30) T_d　生群元为 δ_{2x}, δ_{3xyz} 和 $\sigma_d(x,\bar{z},\bar{y})$. 群元素除去$T$群的 12 个元素外,还有以下 12 个元素:

$$R_{13} = i\delta_{4x}(\bar{x},z,\bar{y}),$$

$$R_{14} = i\delta_{4x}^{-1}(\bar{x},\bar{z},y),$$

$$R_{15} = i\delta_{4y}(\bar{z},\bar{y},x),$$

$$R_{16} = i\delta_{4y}^{-1}(z,\bar{y},\bar{x}),$$

$$R_{17} = i\delta_{4z}(y,\bar{x},\bar{z}),$$

$$R_{18} = i\delta_{4z}^{-1}(\bar{y},x,\bar{z}),$$

$$R_{19} = i\delta_{2xy}(\bar{y},\bar{x},z)$$

为绕[110]方向转 180° 与中心反演的组合,

$$R_{20} = i\delta_{2\bar{x}y}(y,x,z)$$

为绕[$\bar{1}10$]方向转 180° 与中心反演的组合,

$$R_{21} = i\delta_{2xz}(\bar{z},y,\bar{x})$$

为绕[101]方向转 180° 与中心反演的组合,

$$R_{22} = i\delta_{2x\bar{z}}(z,y,x)$$

为绕[$10\bar{1}$]方向转 180° 与中心反演的组合,

$$R_{23} = i\delta_{2yz}(x,\bar{z},\bar{y}) = \sigma_d$$

为绕[011]方向转 180° 与中心反演的组合,

$$R_{24} = i\delta_{2\bar{y}z}(x,z,y)$$

为绕[$0\bar{1}1$]方向转 180° 与中心反演的组合.

(31) 立方群 O 生群元是 $\delta_{4x}(x,\bar{z},y)$,$\delta_{3xyz}(z,x,y)$. 群元为

$$R_1 = E(x, y, z),$$
$$R_2 = \delta_{2x}(x, \bar{y}, \bar{z}),$$
$$R_3 = \delta_{2y}(\bar{x}, y, \bar{z}),$$
$$R_4 = \delta_{2z}(\bar{x}, \bar{y}, z),$$
$$R_5 = \delta_{3xyz}(z, x, y),$$
$$R_6 = \delta_{3xyz}^{-1}(y, z, x),$$
$$R_7 = \delta_{3\bar{x}y\bar{z}}(z, \bar{x}, \bar{y}),$$
$$R_8 = \delta_{3\bar{x}y\bar{z}}^{-1}(\bar{y}, \bar{z}, x),$$
$$R_9 = \delta_{3x\bar{y}\bar{z}}(\bar{z}, \bar{x}, y),$$
$$R_{10} = \delta_{3x\bar{y}\bar{z}}^{-1}(\bar{y}, z, \bar{x}),$$
$$R_{11} = \delta_{3\bar{x}\bar{y}z}(\bar{z}, x, \bar{y}),$$
$$R_{12} = \delta_{3\bar{x}\bar{y}z}^{-1}(y, \bar{z}, \bar{x}),$$
$$R_{13} = \delta_{4x}(x, \bar{z}, y),$$
$$R_{14} = \delta_{4x}^{-1}(x, z, \bar{y}),$$
$$R_{15} = \delta_{4y}(z, y, \bar{x}),$$
$$R_{16} = \delta_{4y}^{-1}(\bar{z}, y, x),$$
$$R_{17} = \delta_{4z}(\bar{y}, x, z),$$
$$R_{18} = \delta_{4z}^{-1}(y, \bar{x}, z),$$
$$R_{19} = \delta_{2xy}(y, x, \bar{z}),$$
$$R_{20} = \delta_{2x\bar{y}}(\bar{y}, \bar{x}, \bar{z}),$$
$$R_{21} = \delta_{2xz}(z, \bar{y}, x),$$
$$R_{22} = \delta_{2x\bar{z}}(\bar{z}, \bar{y}, \bar{x}),$$
$$R_{23} = \delta_{2yz}(\bar{x}, z, y),$$
$$R_{24} = \delta_{2\bar{y}z}(\bar{x}, \bar{z}, \bar{y}).$$

(32) O_h 这是对称性最高的点群,共有 48 个元素. $O_h = O \otimes C_i$. 生群元为 δ_{4x}, δ_{3xyz} 及 $i(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$. 群元除去 O 群的 24 个群元之外,还有以下 24 个群元.

$$i(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}),$$

$$i\delta_{2x}(\bar{x}, y, z) = \rho_x,$$
$$i\delta_{2y}(x, \bar{y}, z) = \rho_y,$$
$$i\delta_{2z}(x, y, \bar{z}) = \rho_z,$$
$$i\delta_{4x}(\bar{x}, z, \bar{y}) = \sigma_{4x},$$
$$i\delta_{4x}^{-1}(\bar{x}, \bar{z}, y) = \sigma_{4x}^{-1},$$
$$i\delta_{4y}(\bar{z}, \bar{y}, x) = \sigma_{4y},$$
$$i\delta_{4y}^{-1}(z, \bar{y}, \bar{x}) = \sigma_{4y}^{-1},$$
$$i\delta_{4z}(y, \bar{x}, \bar{z}) = \sigma_{4z},$$
$$i\delta_{4z}^{-1}(\bar{y}, x, \bar{z}) = \sigma_{4z}^{-1},$$
$$i\delta_{2xy}(\bar{y}, \bar{x}, z) = \rho_{xy},$$
$$i\delta_{2x\bar{y}}(y, x, z) = \rho_{x\bar{y}},$$
$$i\delta_{2xz}(\bar{z}, y, \bar{x}) = \rho_{xz},$$
$$i\delta_{2x\bar{z}}(z, y, x) = \rho_{x\bar{z}},$$
$$i\delta_{2yz}(x, \bar{z}, \bar{y}) = \rho_{yz},$$
$$i\delta_{2\bar{y}z}(x, z, y) = \rho_{\bar{y}z},$$
$$i\delta_{3xyz}(\bar{z}, \bar{x}, \bar{y}) = \sigma_{6xyz},$$
$$i\delta_{3xyz}^{-1}(\bar{y}, \bar{z}, \bar{x}) = \sigma_{6xyz}^{-1},$$
$$i\delta_{3\bar{x}y\bar{z}}(\bar{z}, x, y) = \sigma_{6\bar{x}y\bar{z}},$$
$$i\delta_{3\bar{x}y\bar{z}}^{-1}(y, z, \bar{x}) = \sigma_{6\bar{x}y\bar{z}}^{-1},$$
$$i\delta_{3x\bar{y}\bar{z}}(z, x, \bar{y}) = \sigma_{6x\bar{y}\bar{z}},$$
$$i\delta_{3x\bar{y}\bar{z}}^{-1}(y, \bar{z}, x) = \sigma_{6x\bar{y}\bar{z}}^{-1},$$

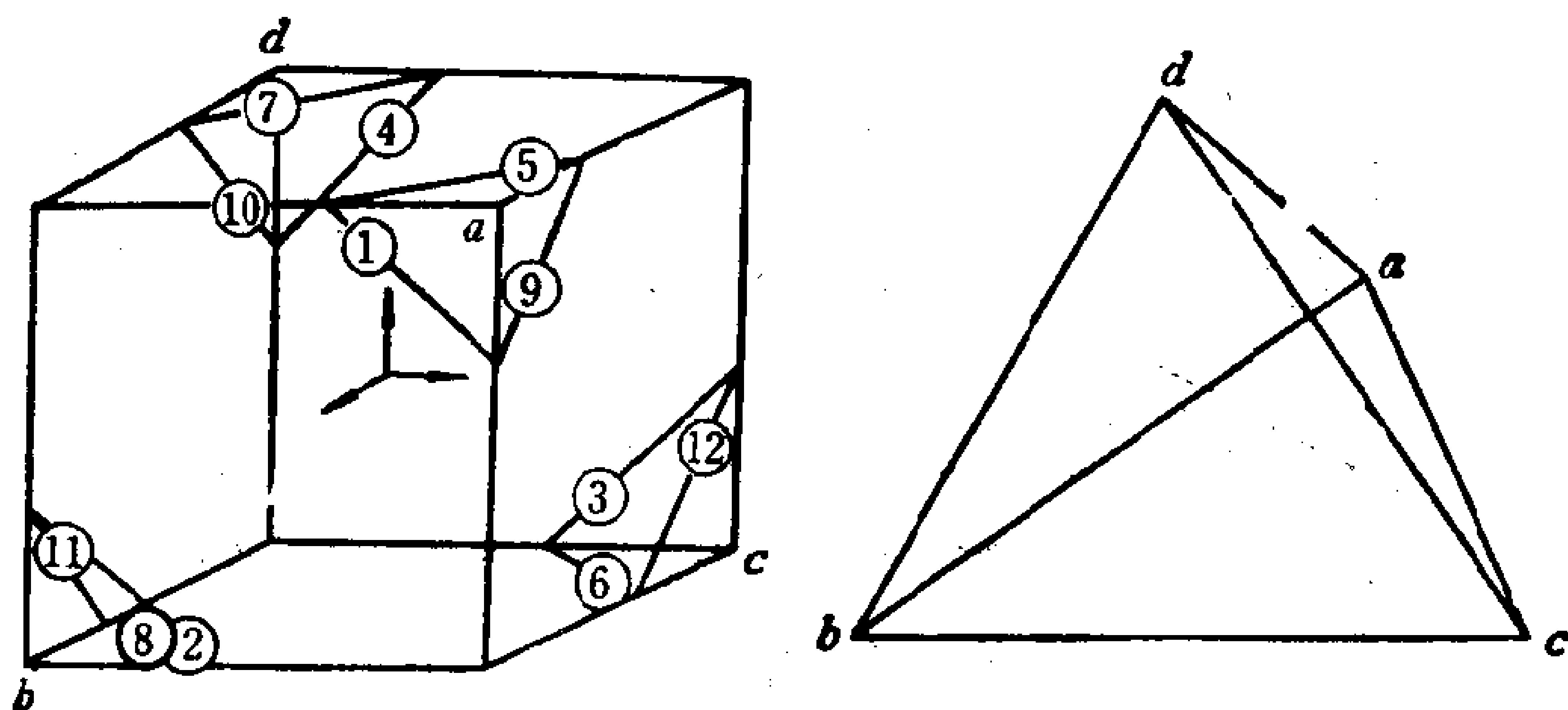


图 1.12-4　T群的对称操作，操作 R_j 使点ⓘ变到点ⓙ．

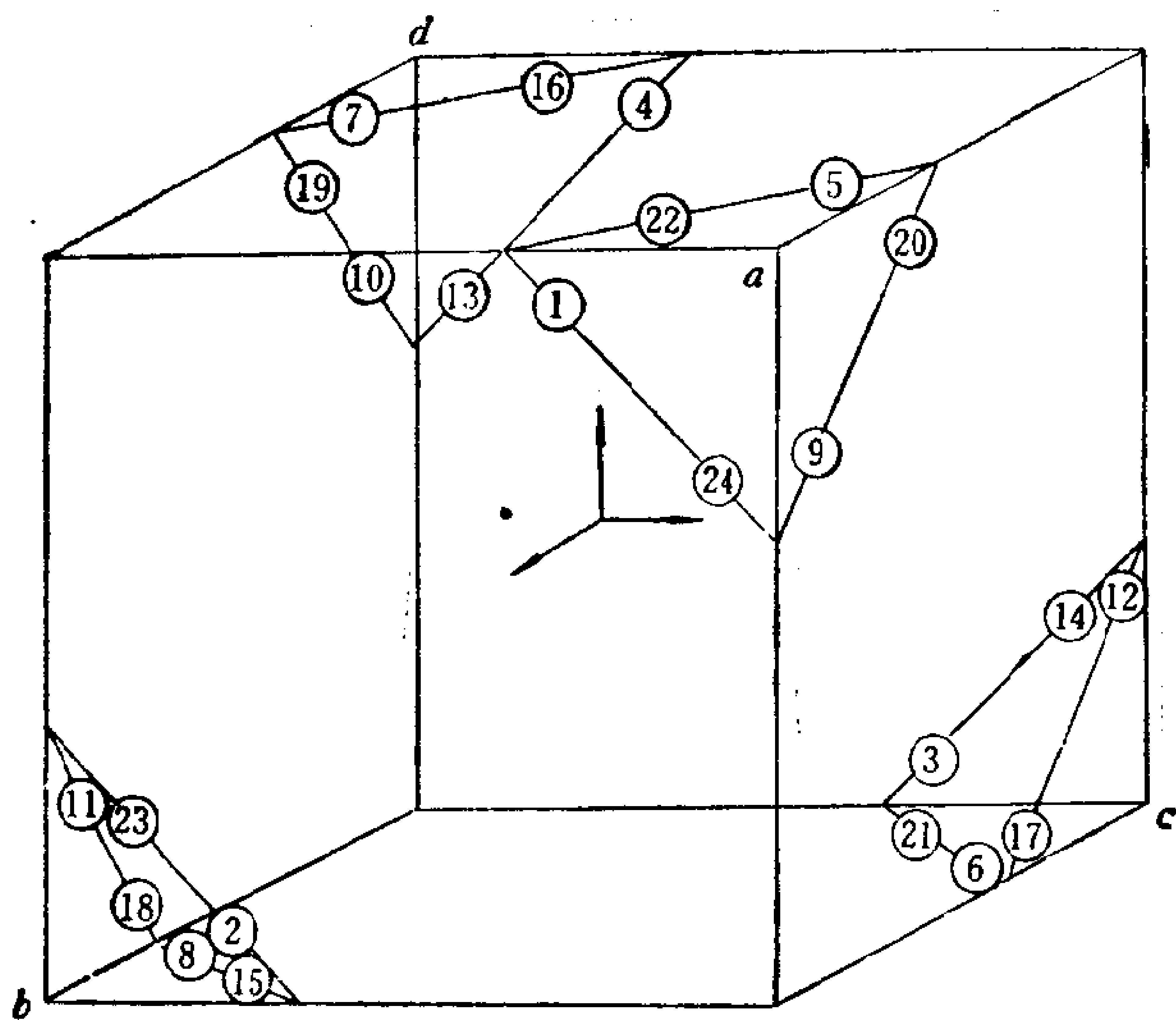


图 1.12-5　T_d 群的对称操作，操作 R_j 使点ⓘ变到点ⓙ.

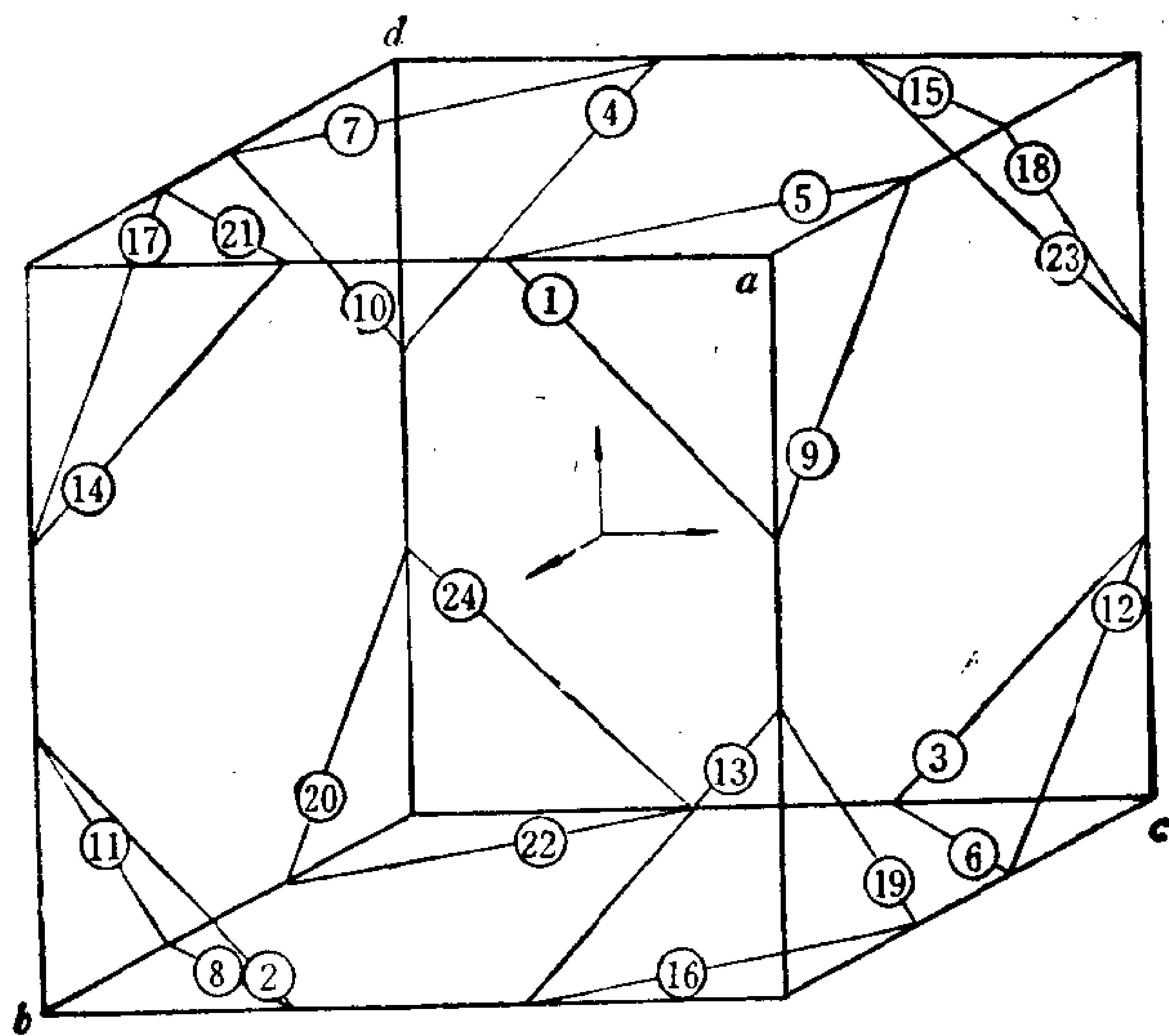


图 1.12-6　O 群的对称操作，操作 R_j 使点ⓘ变到点ⓙ.

$$i\delta_{3\bar{x}\bar{y}z}(z,\bar{x},y) = \sigma_{6\bar{x}\bar{y}z},$$

$$i\delta^{-1}_{3\bar{x}\bar{y}z}(\bar{y},z,x) = \sigma^{-1}_{6\bar{x}\bar{y}z}.$$

表 1.12-1　32 个点群的符号、所属晶系与对称操作数

晶　系	对称类型(点群符号)		对称操作数
	国际符号	Schönflies 符号	
三　斜	1	C_1	1
	$\bar{1}$	$C_i(S_2)$	2
单　斜	2	C_2	2
	m	$C_s(C_{1h})$	2
	2/m	C_{2h}	4
正　交	222	$D_2(V)$	4
	mm2	C_{2v}	4
	mmm	$D_{2h}(V_h)$	8
三　角	3	C_3	3
	$\bar{3}$	C_{3i}	6
	32	D_3	6
	3m	C_{3v}	6
	3m	D_{3d}	12
正　方	4	C_4	4
	$\bar{4}$	S_4	4
	4/m	C_{4h}	8
	422	D_4	8
	4mm	C_{4v}	8
	$\bar{4}$2m	$D_{2d}(V_d)$	8
	4/mmm	D_{4h}	16
六　角	6	C_6	6
	$\bar{6}$	C_{3h}	6
	6/m	C_{6h}	12
	622	D_6	12
	6mm	C_{6v}	12
	$\bar{6}$m2	D_{3h}	12
	6/mmm	D_{6h}	24
立　方	23	T	12
	m3	T_h	24
	432	O	24
	$\bar{4}$3m	T_d	24
	m3m	O_h	48

图 1.12-4—1.12-6 给出 T，T_d 和 O 群各操作的坐标变换关系。

表 1.12-1 给出了32个点群的符号、所属晶系与对称操作数。

§ 1.13　32 个点群的特征标

作为本章的结束，本节将列出 32 个点群不可约表示的特征标. 根据 § 1.6 所介绍的方法，在求点群的特征标时，必须先对点群的操作分类，然后再根据式(1.6-13)、(1.7-8)及(1.7-9) 求出特征标. 在列表给出特征标之前，先介绍几个常用的方法.

(一) n 阶循环群可用式 $\chi^n - 1 = 0$ 的 n 个根作其表示. 由于不难证明每个元素自成一类，所有的不可约表示都是一维的，这 n 个根也即 n 阶循环群不可约表示的特征标. 根据不变元素的定义，在各不可约表示中，E 的特征标都是 1.

例一　二阶循环群 C_2 的特征标

$$\chi^2 = 1,\ \chi = \pm 1,$$

因此 C_2 群的特征标表如下所示:

表 1.13-1　C_2 的特征标

	E	δ_{2x}
α_1	1	1
α_2	1	-1

例二　三阶循环群 C_3 的特征标

$$\chi^3 = 1,\ \chi = 1,\ \frac{-1+\sqrt{3}\,i}{2} = \omega,$$

$$\frac{-1-\sqrt{3}\,i}{2} = \omega^2,$$

特征标表如表 1.13-2 所示:

表 1.13-2　C_3 的特征标

	E	δ_{3x}	δ_{3x}^2
Γ_1	1	1	1
Γ_2	1	ω	ω^2
Γ_3	1	ω^2	ω

（二）利用群的直接乘积的特征标之间的关系，可以推出元素较多的群的特征标表。

例三　C_{2h} 的特征标

由于 $C_{2h}=C_2\otimes C_i$，C_2 有两个不可约表示 α_1，α_2，其特征标表为表 1.13-1；C_i 也有两个不可约表示，设为 β_1，β_2，其特征标表与 C_2 的相同，如表 1.13-3 所示：

表 1.13-3　C_i 的特征标

	E	i
β_1	1	1
β_2	1	-1

C_{2h} 则共有四个不可约表示 γ_1，γ_2，γ_3 和 γ_4：

$$\gamma_1=\alpha_1\otimes\beta_1，\text{特征标 } \chi(\gamma_1)=\chi(\alpha_1)\chi(\beta_1)；$$
$$\gamma_2=\alpha_1\otimes\beta_2，\text{特征标 } \chi(\gamma_2)=\chi(\alpha_1)\chi(\beta_2)；$$
$$\gamma_3=\alpha_2\otimes\beta_1，\text{特征标 } \chi(\gamma_3)=\chi(\alpha_2)\chi(\beta_1)；$$
$$\gamma_4=\alpha_2\otimes\beta_2，\text{特征标 } \chi(\gamma_4)=\chi(\alpha_2)\chi(\beta_2)。$$

其特征标表如表 1.13-4 所示

表 1.13-4　C_{2h} 的特征标

	E	δ_{2x}	i	$i\delta_{2x}=\sigma_h$
γ_1	1	1	1	1
γ_2	1	1	-1	-1
γ_3	1	-1	1	-1
γ_4	1	-1	-1	1

本章末列出了32个点群的特征标表，这里同时引用 Mullikan 及 Wigner 符号；前者常用于量子化学的著作，后者则多见于能带理论中．表中也列出了下章将介绍的依有关不可约表示变换的基矢(见 § 2.5)．下面说明 Mullikan 符号的意义．

A：基矢对绕主轴转动是对称的一维不可约表示．

B：基矢对绕主轴转动是反对称的一维不可约表示．

u：来自德文 ungerade（奇），基矢对反演操作是反对称的不可约表示，用 u 作下标；

g：来自德文 gerade（偶），基矢对反演操作是对称的不可约表示，用 g 作下标．

$'$：基矢对 σ_h 操作是对称的不可约表示，用“$'$”作右上标．

$''$：基矢对 σ_h 操作是反对称的不可约表示用“$''$”作右上标．

E(或 e)：二维的不可约表示．

T(或 t)：三维的不可约表示．

如某不可约表示出现不止一次时，可用 i 作右下标以资区分，$i=1, 2, 3\cdots$．

表 1.13-5　32个点群的特征标表

1. C_1

	E
A	1

2. $C_s(C_{1h})$

		E	σ_h
$R_z, y, x,$	A'	1	1
R_y, R_x, z	A''	1	−1

R_x, R_y, R_z 代表无穷小转动的分量．

3. $C_i(S_2)$

		E	i
$R_x, R_y, R_z, x^2+y^2+z^2$, 常数	A_g	1	1
x, y, z	A_u	1	−1

4. C_2

		E	C_2
R_x、x	A	1	1
R_y, R_z, y, z	B	1	−1

5. C_{2v}

				E	C_2	σ_v	σ'_v
x	Δ_1	Σ_1	A_1	1	1	1	1
R_y, z	Δ_2	Σ_2	B_1	1	−1	1	−1
R_x	Δ_3	Σ_3	A_2	1	1	−1	−1
R_z, y	Δ_4	Σ_4	B_2	1	−1	−1	1

6. C_{2h}

		E	C_2	i	σ_h
R_x	A_g	1	1	1	1
R_y, R_z	B_g	1	−1	1	−1
x	A_u	1	1	−1	−1
y, z	B_u	1	−1	−1	1

7. $D_2(V)$

		E	C_2	C'_2	C''_2
x^2, y^2, z^2	A_1	1	1	1	1
R_x, x	B_1	1	1	−1	−1
R_z, z	B_2	1	−1	−1	1
R_y, y	B_3	1	−1	1	−1

8. $D_{2h}(V_h)$

			E	C_2	C_2'	C_2''	i	σ_h	σ_v	σ_v'
x^2, y^2, z^2	N_1	A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1
xz, R_y	N_2	B_{3g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1
yz, R_x	N_3	B_{1g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	−1
xy, R_z	N_4	B_{2g}	1	−1	−1	1	1	−1	−1	1
xyz	N_1'	A_{1u}	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1
y	N_2'	B_{3u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1
x	N_3'	B_{1u}	1	1	−1	−1	−1	−1	1	1
z	N_4'	B_{2u}	1	−1	−1	1	−1	1	1	−1

9. C_3

		E	C_3	C_3^2
R_x, x	A	1	1	1
(y,z)	E	1	ω	ω^2
(R_y,R_z)		1	ω^2	ω

$\omega=\exp(i2\pi/3)$，E的意义见本书第三章.

10. $C_{3h}=C_3\otimes C_{1h}$

		E	C_3	C_3^2	σ_h	S_3	S_3^{-1}
R_x	A'	1	1	1	1	1	1
(y,z)	E'	1	ω	ω^2	1	ω	ω^2
		1	ω^2	ω	1	ω^2	ω
x	A''	1	1	1	−1	−1	−1
(R_y,R_z)	E''	1	ω	ω^2	−1	$-\omega$	$-\omega^2$
		1	ω^2	ω	−1	$-\omega^2$	$-\omega$

11. C_{3v}

			E	$2C_3$	$3\sigma_v$
x	u_1	A_1	1	1	1
R_x	u_2	A_2	1	1	−1
(y,z) (R_y, R_z)	u_3	E	2	−1	0

12. D_3

		E	$2C_3$	$3C_2'$
$y^2+z^2,\ x^2$	A_1	1	1	1
$x,\ R_x$	A_2	1	1	−1
(y,z) (R_y,R_z)	E	2	−1	0

13. $D_{3h}=D_3\times C_{1h}$

		E	$2C_3$	$3C_2'$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
y^2+z^2,x^2	A_1'	1	1	1	1	1	1
R_x	A_2'	1	1	−1	1	1	−1
(y,z)	E'	2	−1	0	2	−1	0
	A_1''	1	1	1	−1	−1	−1
x	A_2''	1	1	−1	−1	−1	1
(R_y,R_z)	E''	2	−1	0	−2	1	0

14. C_4

		E	C_4	C_2	C_4^3
x,R_x	A	1	1	1	1
y^2-z^2,yz	B	1	−1	1	−1
(y,z)	E {	1	i	−1	$-i$
(R_y,R_z)		1	$-i$	−1	i

15. S_4

			E	S_4	C_2	S_4^3
R_x	W_1	A	1	1	1	1
x	W_2	B	1	−1	1	−1
(y,z)	W_3	E {	1	i	−1	$-i$
(R_y,R_z)	W_4		1	$-i$	−1	i

16. $C_{4h} = C_4 \otimes C_i$

		E	C_4	C_2	C_4^3	i	S_4^3	σ_h	S_4
R_x	A_g	1	1	1	1	1	1	1	1
$y^2 - z^2$, yz	B_g	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
$(R_y\ R_z),(zx,xy)$	E_g	1	i	-1	$-i$	1	i	-1	$-i$
		1	$-i$	-1	i	1	$-i$	-1	i
x	A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
	B_u	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
$(y,\ z)$	E_u	1	i	-1	$-i$	-1	$-i$	1	i
		1	$-i$	-1	i	-1	i	1	$-i$

17. C_{4v}

			E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
x	Δ_1	A_1	1	1	1	1	1
$yz(y^2 - z^2), R_x$	Δ_1'	A_2	1	1	1	-1	-1
$y^2 - z^2$	Δ_2	B_1	1	-1	1	1	-1
yz	Δ_2'	B_2	1	-1	1	-1	1
$(y,\ z)$ $(R_y,\ R_z)$	Δ_5	E	2	0	-2	0	0

18. $D_{2d}(V_d)$

				E	C_2	$2S_4$	$2C_2'$	$2\sigma_d$
$x^2, y^2 + z^2$	X_1	W_1	A_1	1	1	1	1	1
R_x	X_4	W_2'	A_2	1	1	1	-1	-1
$y^2 - z^2$	X_2	W_1'	B_1	1	1	-1	1	-1
x	X_3	W_2'	B_2	1	1	-1	-1	1
$(y,\ z)$ $(R_y,\ R_z)$	X_5	W_3	E	2	-2	0	0	0

19. D_4

		E	$2C_4$	C_4^2	$2C_2'$	$2C_2''$
y^2+z^2, x^2	A_1	1	1	1	1	1
x, R_x	A_2	1	1	1	−1	−1
y^2-z^2	B_1	1	−1	1	1	−1
yz	B_2	1	−1	1	−1	1
(y, z) (R_y, R_z)	E	2	0	−2	0	0

20. $D_{4h}=D_4 \otimes C_i$

			E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
x^2, y^2+z^2	M_1	A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
R_x	M_2	A_{2g}	1	1	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1
y^2-z^2	M_3	B_{1g}	1	−1	1	1	−1	1	−1	1	1	−1
yz	M_4	B_{2g}	1	−1	1	−1	1	1	−1	1	−1	1
(R_y, R_z)	M_5	E_g	2	0	−2	0	0	2	0	−2	0	0
	M_1'	A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1
x	M_2'	A_{2u}	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1
	M_3'	B_{1u}	1	−1	1	1	−1	−1	1	−1	−1	1
	M_4'	B_{2u}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1
(y, z)	M_5'	E_u	2	0	−2	0	0	2	0	2	0	0

21. C_6

		E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5
x, R_x	A	1	1	1	1	1	1
	B	1	−1	1	−1	1	−1
(y, z)	E'	1	Ω	Ω^2	Ω^3	Ω^4	Ω^5
(R_y, R_z)		1	Ω^5	Ω^4	Ω^3	Ω^2	Ω
(y^2-z^2, yz)	E''	1	Ω^2	Ω^4	1	Ω^2	Ω^4
		1	Ω^4	Ω^2	1	Ω^4	Ω^2

$\Omega=\exp(i2\pi/6)$.

22. $C_{3i}(S_6) = C_3 \otimes C_i$

		E	C_3	C_3^2	i	S_6^5	S_6
R_x, x^2	A_g	1	1	1	1	1	1
(R_y, R_z)	E_g {	1	ω	ω^2	1	ω	ω^2
$(y^2 - z^2, yz)$		1	ω^2	ω	1	ω^2	ω
x	A_u	1	1	1	-1	-1	-1
(y, z)	E_u {	1	ω	ω^2	-1	$-\omega$	$-\omega^2$
		1	ω^2	ω	-1	$-\omega^2$	$-\omega$

23. $C_{6h} = C_6 \otimes C_i$

		E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5	i	S_3^5	S_6^5	σ_h	S_6	S_3
R_x, x^2	A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	B_g	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
(R_y, R_z)	E_{1g} {	1	Ω	Ω^2	-1	Ω^4	Ω^5	1	Ω	Ω^2	-1	Ω^4	Ω^5
(zx, xy)		1	Ω^5	Ω^4	-1	Ω^2	Ω	1	Ω^5	Ω^4	-1	Ω^2	Ω
$(y^2 - z^2,$	E_{2g} {	1	Ω^2	Ω^4	1	Ω^2	Ω^4	1	Ω^2	Ω^4	1	Ω^2	Ω^4
$yz)$		1	Ω^4	Ω^2	1	Ω^4	Ω^2	1	Ω^4	Ω^2	1	Ω^4	Ω^2
x	A_u	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
	B_u	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1
(y, z)	E_{1u} {	1	Ω	Ω^2	-1	Ω^4	Ω^5	-1	Ω^4	Ω^5	1	Ω	Ω^2
		1	Ω^5	Ω^4	-1	Ω^2	Ω	-1	Ω^2	Ω	1	Ω^5	Ω^4
	E_{2u} {	1	Ω^2	Ω^4	1	Ω^2	Ω^4	-1	Ω^5	Ω	-1	Ω^5	Ω
		1	Ω^4	Ω^2	1	Ω^4	Ω^2	-1	Ω	Ω^5	-1	Ω	Ω^5

24. C_{6v}

		E	C_2	$2C_3$	$2C_6$	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$
x	A_1	1	1	1	1	1	1
R_x	A_2	1	1	1	1	-1	-1
	B_1	1	-1	1	-1	1	-1
	B_2	1	-1	1	-1	-1	1
$(y^2 - z^2, yz)$	E_1	2	2	-1	-1	0	0
(y, z) (R_y, R_z)	E_2	2	-2	-1	1	0	0

25. $D_{3d}(D_{3i} = D_3 \otimes C_i)$

		E	$2C_3$	$3\sigma_v$	i	$2S_6$	$3C_2'$
L_1	A_{1g}	1	1	1	1	1	1
L_2	A_{2g}	1	1	−1	1	1	−1
L_3	E_g	2	−1	0	2	−1	0
L_1'	A_{1u}	1	1	1	−1	−1	−1
L_2'	A_{2u}	1	1	−1	−1	−1	1
L_3'	E_u	2	−1	0	−2	1	0

26. D_6

		E	C_2	$2C_3$	$2C_6$	$3C_2'$	$3C_2''$
$x^2, y^2 + z^2$	A_1	1	1	1	1	1	1
x, R_x	A_2	1	1	1	1	−1	−1
	B_1	1	−1	1	−1	1	−1
	B_2	1	−1	1	−1	−1	1
$(y, z), (R_y, R_z)$	E_1	2	−2	−1	1	0	0
$(y^2 - z^2, yz)$	E_2	2	2	−1	−1	0	0

27. $D_{6h} = D_6 \otimes C_i$

		E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$
x^2	A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
R_x	A_{2g}	1	1	1	1	−1	−1	1	1	1	1	−1	−1
	B_{1g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1
	B_{2g}	1	−1	1	−1	−1	1	1	−1	1	−1	−1	1
$(R_y, R_z), (zx, xy)$	E_{1g}	2	1	−1	−2	0	0	2	1	−1	−2	0	0
$(y^2 - z^2, yz)$	E_{2g}	2	−1	−1	2	0	0	2	−1	−1	2	0	0
	A_{1u}	1	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1
x	A_{2u}	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1
	B_{1u}	1	−1	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1
	B_{2u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1	1	−1
(y, z)	E_{1u}	2	1	−1	−2	0	0	−2	−1	1	2	0	0
	E_{2u}	2	−1	−1	2	0	0	−2	1	1	−2	0	0

28. T

		E	$4C_3$	$3C_2$	$4C_3'$
$x^2+y^2+z^2$	A	1	1	1	1
$(2x^2-y^2-z^2, y^2-z^2)$	E	1	ω	1	ω^2
		1	ω^2	1	ω
(R_x, R_y, R_z) (x, y, z)	T	3	0	−1	0

29. $T_h = T \otimes C_2$

		E	$3C_2$	$4C_3$	$4C_3'$	i	$3\sigma_h$	$4S_6$	$4S_6'$
$x^2+y^2+z^2$	A_g	1	1	1	1	1	1	1	1
$(2x^2-y^2-z^2, y^2-z^2)$	E_g	1	1	ω	ω^2	1	1	ω	ω^2
		1	1	ω^2	ω	1	1	ω^2	ω
(R_x, R_y, R_z)	T_g	3	−1	0	0	3	−1	0	0
	A_u	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1
	E_u	1	1	ω	ω^2	−1	−1	$-\omega$	$-\omega^2$
		1	1	ω^2	ω	−1	−1	$-\omega^2$	$-\omega$
(x, y, z)	T_u	3	−1	0	0	−3	1	0	0

30. T_d

			E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$
$x^2+y^2+z^2$	Γ_1	A_1	1	1	1	1	1
	Γ_2	A_2	1	1	1	−1	−1
$(2x^2-y^2-z^2, y^2-z^2)$	Γ_{12}	E	2	−1	2	0	0
(R_x, R_y, R_z)	Γ_{25}	T_1	3	0	−1	−1	1
(x, y, z)	Γ_{15}	T_2	3	0	−1	1	−1

31. O

			E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_2'$	$6C_4$
$x^2+y^2+z^2$	Γ_1	A_1	1	1	1	1	1
	Γ_2	A_2	1	1	1	−1	−1
$(2x^2-y^2-z^2, y^2-z^2)$	Γ_{12}	E	2	−1	2	0	0
(R_x,R_y,R_z) (x,y,z)	Γ_{15}	T_1	3	0	−1	−1	1
(xy, yz, zx)	Γ_{25}	T_2	3	0	−1	1	−1

32. $O_h = O \otimes C_i$

			E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2$	i	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6S_4$	$6\sigma_d$
$x^2+y^2+z^2$	Γ_1	A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$x^4(y^2-z^2)+y^4(z^2-x^2)+z^4(x^2-y^2)$	Γ_2	A_{2g}	1	1	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1
$(2x^2-y^2-z^2, y^2-z^2)$	Γ_{12}	E_g	2	−1	2	0	0	2	−1	2	0	0
(xy, yz, zx)	Γ'_{25}	T_{2g}	3	0	−1	−1	1	3	0	−1	−1	1
$[yz(y^2-z^2), zx(z^2-x^2), xy(x^2-y^2)]$	Γ'_{15}	T_{1g}	3	0	−1	1	−1	3	0	−1	1	−1
$xyz[x^4(y^2-z^2)+y^4(z^2-x^2)+z^4(x^2-y^2)]$	Γ'_1	A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1
xyz	Γ'_2	A_{2u}	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1
$[xyz(2x^2-y^2-z^2), xyz(y^2-z^2)]$	Γ'_{12}	E_u	2	−1	2	0	0	−2	1	−2	0	0
$[x(y^2-z^2), y(z^2-x^2), z(x^2-y^2)]$	Γ_{25}	T_{2u}	3	0	−1	−1	1	−3	0	1	1	−1
(x, y, z)	Γ_{15}	T_{1u}	3	0	−1	1	−1	−3	0	1	−1	1

第一章 习 题

1.已知某群有乘积表

	E	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
E	E	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	1	E	3	2	5	4	7	6	9	8	11	10
2	2	4	6	8	9	7	E	10	11	1	5	3
3	3	5	7	9	8	6	1	11	10	E	4	2
4	4	2	8	6	7	9	10	E	1	11	3	5
5	5	3	9	7	6	8	11	1	E	10	2	4
6	6	9	E	11	1	10	2	5	3	4	7	8
7	7	8	1	10	E	11	3	4	2	5	6	9
8	8	7	10	1	11	E	4	3	5	2	9	6
9	9	6	11	E	10	1	5	2	4	3	8	7
10	10	11	4	5	2	3	8	9	6	7	E	1
11	11	10	5	4	3	2	9	8	7	6	1	E

试将此群分类；确定此群有无不变子群，如有试找出其陪集，并写出商群的乘积表.

2.上题的 12 阶群有几个不可约表示？ 试求出该群不可约表示的特征标.

3.证明 n 阶循环群的特征标是

$$\chi^m(C_n^p) = \exp(2\pi imp/n),$$
$$m = 0,1,2,\cdots,(n-1).$$

4.找出 2 阶循环群与 4 阶循环群之间的同态性.

5.如 G 是 6 阶循环群 $(a^6 = E)$，证明 $G = A\otimes B$，

$$A: E,\ a^2,\ a^4$$
$$B: E,\ a^3$$

6.(i) 如

$$P_2 = \begin{pmatrix} 1 & 3 & 2 & 4 \\ 4 & 1 & 3 & 2 \end{pmatrix},$$

$$P_1 = \begin{pmatrix} 2 & 3 & 4 & 1 \\ 1 & 3 & 2 & 4 \end{pmatrix},$$

求 $$P_1P_2 = ?$$

(ii) 如 $$P_2 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ 3 & 1 & 2 & 5 & 4 \end{pmatrix},$$

$$P_1 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ 5 & 3 & 1 & 2 & 4 \end{pmatrix},$$

求 $$P_1P_2 = ?$$

(iii) 以(i)为例证明

$$(P_1P_2)^{-1} = P_2^{-1}P_1^{-1}.$$

7.试写出 S_4 群的乘积表并对其分类.

8.证明代表镜面反映操作的并矢 $\mathbf{A} = \mathbf{I} - 2uu$,$u$ 是沿镜面法线的单位矢量.

9.试求出操作 δ_{2yz} 及 $\delta_{3\bar{z}\bar{y}x}$ 的变换矩阵 A.

10.试证二度对称轴和一个与之垂直的反映面及反演操作三者是相倚的.

11.说明下述乘积表中的元素并不组成群,其中哪些元素可组成群?

	E	a	b	c	d	e
E	E	a	b	c	d	e
a	a	b	E	d	e	c
b	b	E	a	e	c	d
c	c	d	e	a	E	b
d	d	e	c	b	a	E
e	e	c	d	E	b	a

12.找出 O_h 和 D_{6h} 的子群及不变子群.

13.证明排列群 S_2,S_3 和 S_4 分别与点群 C_2,C_{3v} 和 T_d 是同构的.

参 考 文 献

[1] J. P. Elliott and P. G. Dawber, Symmetry in Physics, Vol. 1, Principles and Applications, The MacMillan Press LTD, 1979.

[2] G. Burns, Introduction to Group Theory with Applications, Academic

Press, New York, 1977.
[3] M. Hamermesh, Group Theory and its Applications to Physical Problems, Addison-Wesley, Massachusetts, 1962.
[4] V. Heine, Group Theory in Quantum Mechanics, Pergamon Press, Oxford, 1960.
[5] J. S. Lomont, Application of Finite Groups, Academic Press, New York, 1959.

第二章　群表示与薛定谔方程

在固体理论中，群表示理论有许多应用，例如在用自由电子近似方法计算固体的能带时，如果利用群论的方法将平面波组成对称化的线性组合，则可使计算大为简化。此外，如果要了解能级的简并性、波函数的对称性质、离子能级在晶体场中的分裂等都需要有群论的知识，特别是要用到对称性群的知识。为此，必须对体系薛定谔方程的对称性，即在使该体系不变的对称操作作用下，薛定谔方程及其解的变换性质有所了解。在讨论中，我们采用坐标固定而体系转动的方式。

§ 2.1　函数与算符的对称变换

设有如 § 1.10 所示的对称变换 R，可使矢量 $\boldsymbol{r}$ 变成 $\boldsymbol{r}'$，

$$\boldsymbol{r}' = R\boldsymbol{r},$$

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R_{11} & R_{12} & R_{13} \\ R_{21} & R_{22} & R_{23} \\ R_{31} & R_{32} & R_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}.$$

本节将讨论依赖坐标的函数，例如波函数 $\psi(\boldsymbol{r})$，以及与坐标有关的算符，例如哈密顿标符 $\hat{H}$，在对称操作 R 作用后的变换性质。

2.1.1　函数的变换

定义 $\hat{P}_R$ 为与 R 有关的算符，如 $\boldsymbol{r}' = R\boldsymbol{r}$，

$$\hat{P}_R\psi(\boldsymbol{r}) = \psi'(\boldsymbol{r}), \tag{2.1-1}$$

即在算符 $\hat{P}_R$ 作用下，ψ 变成 ψ'。本节将证明

$$\hat{P}_R\psi(\boldsymbol{r}) = \psi(R^{-1}\boldsymbol{r}). \tag{2.1-2}$$

证. 令 $\hat{P}_R$ 使函数 $\psi(\boldsymbol{r})$ 变成 $\psi'(\boldsymbol{r})$，

$$\hat{P}_R\psi(\boldsymbol{r}) = \psi'(\boldsymbol{r}).$$

同理

$$\hat{P}_R\psi(\boldsymbol{r}') = \psi'(\boldsymbol{r}') = \psi(\boldsymbol{r}). \tag{2.1-3}$$

上式说明 $\hat{P}_R\psi$ 在 $\boldsymbol{r}'$ 处的值就是函数 ψ' 在 $\boldsymbol{r}'$ 处的值，而函数 ψ' 在 $\boldsymbol{r}'$ 处的值应与函数 ψ 在 $\boldsymbol{r}$ 处的值是相同的． 由于 $\boldsymbol{r} = R^{-1}\boldsymbol{r}'$，

$$\hat{P}_R\psi(\boldsymbol{r}') = \psi(R^{-1}\boldsymbol{r}').$$

把 $\boldsymbol{r}'$ 改成 $\boldsymbol{r}$ 就是式(2.1-2)．

下面考虑连续两次变换的情况． 如有 $\hat{P}_R$，$\hat{P}_S$ 分别与对称操作 R 和 S 对应，则

$$\hat{P}_R\psi(\boldsymbol{r}) = \psi(R^{-1}\boldsymbol{r}) = \psi'(\boldsymbol{r}),$$
$$\hat{P}_S\hat{P}_R\psi(\boldsymbol{r}) = \hat{P}_S\psi'(\boldsymbol{r}) = \psi'(S^{-1}\boldsymbol{r}) = \psi'(\boldsymbol{r}''),$$
$$\boldsymbol{r}'' = S^{-1}\boldsymbol{r},$$

但

$$\psi'(\boldsymbol{r}'') = \psi(R^{-1}\boldsymbol{r}''),$$

则

$$\begin{aligned}\hat{P}_S\hat{P}_R\psi(\boldsymbol{r}) &= \psi(R^{-1}\boldsymbol{r}'') = \psi(R^{-1}S^{-1}\boldsymbol{r}) \\ &= \psi[(SR)^{-1}\boldsymbol{r}].\end{aligned} \tag{2.1-4}$$

显然，也可证明算符 $\hat{P}_R$ 是线性的，$\hat{P}_R(af + bg) = a\hat{P}_Rf + b\hat{P}_Rg$，其中 a 和 b 为常数．

例 设有二维变换

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix},$$

$$R^{-1} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix},$$

如有函数 $\psi_1(\boldsymbol{r}) = xe^{-r}$，$\psi_2(\boldsymbol{r}) = ye^{-r}$，求 $\hat{P}_R\psi_1$ 及 $\hat{P}_R\psi_2$．

解 根据式(2.1-2)，

$$\hat{P}_R\psi_1(\boldsymbol{r}) = \psi_1(R^{-1}\boldsymbol{r})$$
$$= \left(-\frac{1}{2}x + \frac{\sqrt{3}}{2}y\right)e^{-r}$$
$$= -\frac{1}{2}\psi_1(\boldsymbol{r}) + \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_2(\boldsymbol{r}).$$

同理

$$\hat{P}_R\psi_2(\boldsymbol{r}) = \psi_2(R^{-1}\boldsymbol{r})$$
$$= \left(-\frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y\right)e^{-r}$$
$$= -\frac{\sqrt{3}}{2}\psi_1(\boldsymbol{r}) - \frac{1}{2}\psi_2(\boldsymbol{r}).$$

此外，也可用另一方法推出上述结果. 以 $\psi_1(\boldsymbol{r})$ 为例，由于 $\psi_1(\boldsymbol{r}) = xe^{-r}$，根据变换关系可将 $\psi_1(\boldsymbol{r})$ 写成

$$\psi_1(\boldsymbol{r}) = \left(-\frac{1}{2}x' + \frac{\sqrt{3}}{2}y'\right)e^{-r} = \psi_1'(\boldsymbol{r}').$$

根据式(2.1-3)，

$$\hat{P}_R\psi_1(\boldsymbol{r}') = \psi_1'(\boldsymbol{r}'),$$

或

$$\hat{P}_R\psi_1(\boldsymbol{r}) = \psi_1'(\boldsymbol{r}) = \left(-\frac{1}{2}x + \frac{\sqrt{3}}{2}y\right)e^{-r}$$
$$= -\frac{1}{2}\psi_1(\boldsymbol{r}) + \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_2(\boldsymbol{r}).$$

2.1.2 算符的变换

设有算符 $\hat{L}(\boldsymbol{r})$，作用在函数 $\psi(\boldsymbol{r})$ 后可得到另一函数 $\phi(\boldsymbol{r})$，即

$$\hat{L}(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r}) = \phi(\boldsymbol{r}) \tag{2.1-5}$$

再用与对称变换 R 有关的算符 $\hat{P}_R$ 作用后，双方成为

$$\hat{P}_R\hat{L}(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r}) = \hat{P}_R\phi(\boldsymbol{r}),$$

或

$$\hat{P}_R\hat{L}(\boldsymbol{r})\hat{P}_R^{-1}\hat{P}_R\psi(\boldsymbol{r}) = \hat{P}_R\phi(\boldsymbol{r}). \tag{2.1-6}$$

令

$$\hat{L}'(\boldsymbol{r}) \equiv \hat{P}_R\hat{L}(\boldsymbol{r})\hat{P}_R^{-1}, \tag{2.1-7}$$

$$\hat{P}_R\psi(\boldsymbol{r}) = \psi'(\boldsymbol{r}) = \psi(R^{-1}\boldsymbol{r}), \tag{2.1-8}$$

$$\hat{P}_R\phi(\boldsymbol{r}) = \phi'(\boldsymbol{r}) = \phi(R^{-1}\boldsymbol{r}), \tag{2.1-9}$$

即在算符 $\hat{P}_R$ 作用后式(2.1-5)成为

$$\hat{L}'(\boldsymbol{r})\psi(R^{-1}\boldsymbol{r}) = \phi(R^{-1}\boldsymbol{r}), \tag{2.1-10}$$

式(2.1-7)代表算符的变换性质．由式(2.1-5)可得

$$\hat{L}(R^{-1}\boldsymbol{r})\psi(R^{-1}\boldsymbol{r}) = \phi(R^{-1}\boldsymbol{r}), \tag{2.1-11}$$

因此

$$\hat{L}'(\boldsymbol{r}) = \hat{L}(R^{-1}\boldsymbol{r}) = \hat{P}_R\hat{L}\hat{P}_R^{-1}. \tag{2.1-12}$$

§ 2.2　哈密顿算符的变换性质

为了讨论如何利用群论来简化求解薛定谔方程，本节将介绍有关哈密顿算符的对称性质．

2.2.1　哈密顿算符的对称变换

如果在与操作 R 对应的算符作用下，哈密顿算符不变，则 R 称为哈密顿算符的对称变换，即

$$\hat{P}_R\hat{H}(\boldsymbol{r})\hat{P}_R^{-1} = \hat{H}(R^{-1}\boldsymbol{r}) = \hat{H}(\boldsymbol{r}). \tag{2.2-1}$$

如 $\hat{H}$ 在 $\hat{P}_R$ 作用下不变，则由上式得

$$\hat{P}_R\hat{H} = \hat{H}\hat{P}_R, \tag{2.2-2}$$

即算符 $\hat{P}_R$ 与 $\hat{H}$ 对易．

2.2.2　使哈密顿算符不变的操作

使哈密顿算符不变的操作组成群，通常把这个群称为哈密顿算符所属的群．

(1) 如 F 和 S 是哈密顿算符的对称变换，则 (FS) 也必是一

个对称变换.

根据定义式(2.2-1),

$$\hat{P}_F\hat{H}\hat{P}_F^{-1}=\hat{H},$$

$$\hat{P}_S\hat{H}\hat{P}_S^{-1}=\hat{H},$$

$$\hat{P}_F\hat{P}_S\psi(\boldsymbol{r})=\psi[(FS)^{-1}\boldsymbol{r}],$$

$$\hat{P}_F\hat{P}_S\hat{H}(\hat{P}_F\hat{P}_S)^{-1}=\hat{P}_F\hat{P}_S\hat{H}\hat{P}_S^{-1}\hat{P}_F^{-1}$$

$$=\hat{P}_F\hat{H}\hat{P}_F^{-1}=\hat{H},$$

因此 $\hat{P}_F\hat{P}_S$ 也使 $\hat{H}$ 不变,即 FS 也是哈密顿算符的对称变换,$\hat{P}_F\hat{P}_S$ 满足群元乘积所遵循的法则.

(2) 如 F 是哈密顿算符的对称变换,则 F^{-1} 也是哈密顿算符的对称变换.由于

$$\hat{P}_F\hat{H}P_F^{-1}=\hat{H},$$

所以

$$\hat{P}_F^{-1}\hat{P}_F\hat{H}\hat{P}_F^{-1}\hat{P}_F=(\hat{P}_F^{-1})\hat{H}(\hat{P}_F^{-1})^{-1}=\hat{H}. \qquad (2.2\text{-}3)$$

由于 $\hat{P}_F^{-1}$ 是与 F^{-1} 相应的算符,因此 F^{-1} 是哈密顿算符的对称变换.

(3) 此外,不变操作 E 显然是使 $\hat{H}$ 不变的,

$$\hat{P}_E\hat{H}\hat{P}_E^{-1}=\hat{H}. \qquad (2.2\text{-}4)$$

由于有上述性质,这就证明了使哈密顿算符不变的操作组成群.

2.2.3 两种常见的哈密顿算符所属的群

(一) 对称性群

在第一章中已证明过使体系不变的操作组成对称性群.如果对称性群 G 的操作 R 使哈密顿算符不变,则称体系的哈密顿算符属于群 G.

例 考虑一个 n 个电子的原子,其哈密顿量可表示为

$$\hat{H}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\cdots)=-\sum_i\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2$$

$$-\sum_i\frac{Ze^2}{r_i}+\frac{1}{2}\sum_i\sum_{j\neq i}\frac{e^2}{r_{ij}}, \qquad (2.2\text{-}5)$$

式中 $\boldsymbol{r}_i$ 是第 i 个电子的矢径，r_{ij} 是矢径为 $\boldsymbol{r}_i$ 及 $\boldsymbol{r}_j$ 的电子之间的距离。式(2.2-5)中的第一项代表电子的动能，第二项代表电子与荷电 Ze 的原子核之间的库仑相互作用，第三项则代表电子之间的库仑作用。

如果 $R \in G$，G 为定点转动操作组成的群，由于在转动操作下，拉普拉斯算符 ∇_i^2，以及 r_i 及 r_{ij} 都不会改变，故

$$\hat{P}_R \hat{H} \hat{P}_R^{-1} = \hat{H},$$

因此 $\hat{H}$ 属于 G。

（二）排列群

这是全同粒子所属的群。由于全同粒子体系不因交换粒子的位置而变，因此全同粒子体系的哈密顿算符必属于排列群。

用 P 代表排列群，如 $R \in P$，则

$$\hat{P}_R \hat{H} \hat{P}_R^{-1} = \hat{H}.$$

例 如有三个质子位于等边三角形的三个顶点，在这三个质子的势场中运动的电子的哈密顿算符可写成

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_1|} - \frac{e^2}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_2|} - \frac{e^2}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_3|},$$

$\boldsymbol{r}$ 是电子的坐标，$\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_3$ 是三个质子的坐标。可以看出，如将下标 1,2,3 任意交换，哈密顿算符 $\hat{H}$ 不变，即此算符 $\hat{H}$ 属于排列群 P_3。

§2.3 群表示与函数空间的基矢

本节将介绍用与群元素 $\hat{R}$ 对应的算符 $\hat{P}_R$ 作用于一组线性独立的函数的结果，并由此找出建立群表示的方法。

2.3.1 用以产生群表示的基矢

如有一组线性独立的函数，当用与群 G 中所有的元素 $A_1, A_2, \cdots, A_g$ 相应的算符 $\hat{P}_{A_1}, \hat{P}_{A_2}, \cdots, \hat{P}_{A_g}$ 作用在这组函数上时，所

得到的函数可用这一组独立函数的线性组合来表示，则线性组合的系数所构成的矩阵就可以作为群G的矩阵表示。例如，设这n个线性独立的函数是$\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_n$，则

$$\hat{P}_{A_i}\psi_\mu = \sum_{\nu=1}^{n} D(A_i)_{\nu\mu}\psi_\nu, \qquad (2.3\text{-}1)$$

$D(A_i)_{\nu\mu}$即线性组合的系数，下面将证明，$D(A_i)$可作为群G的表示($i = 1, 2, \cdots, n$)。

证 首先必须证明$D(A_i)$满足群的乘积关系

$$\hat{P}_{A_iA_j}\psi_\mu = \hat{P}_{A_i}\hat{P}_{A_j}\psi_\mu = \hat{P}_{A_i}\sum_{\nu=1}^{n} D(A_j)_{\nu\mu}\psi_\nu.$$

由于一般可把$\hat{P}_{A_i}$看作是线性算符，因此可将上式写成

$$\hat{P}_{A_i}\sum_{\nu=1}^{n} D(A_j)_{\nu\mu}\psi_\nu = \sum_{\nu=1}^{n} D(A_j)_{\nu\mu}\hat{P}_{A_i}\psi_\nu$$

$$= \sum_{\nu=1}^{n} D(A_j)_{\nu\mu}\sum_{\lambda=1}^{n} D(A_i)_{\lambda\nu}\psi_\lambda$$

$$= \sum_{\lambda=1}^{n}\sum_{\nu=1}^{n} D(A_i)_{\lambda\nu}D(A_j)_{\nu\mu}\psi_\lambda$$

$$= \sum_{\lambda=1}^{n}[D(A_i)D(A_j)]_{\lambda\mu}\psi_\lambda$$

$$= \sum_{\lambda=1}^{n} D(A_iA_j)_{\lambda\mu}\psi_\lambda.$$

由此可见，矩阵D满足群元的乘积关系

$$D(A_i)D(A_j) = D(A_iA_j),$$

$$D(A_iA_j)_{\lambda\mu} = \sum_{\nu} D(A_i)_{\lambda\nu}D(A_j)_{\nu\mu}, \qquad (2.3\text{-}2)$$

因而D可作为群的表示。

满足式(2.3-1)的$\psi_1, \psi_2, \cdots$称为产生群G的表示的基矢，或者也可把$\psi_1, \psi_2\cdots$描述成为依群G的表示$D(A_i)$变换。

例一 如群G有元素E, A, B, C, D, F，将这些元素作用在

某个固体上，体内任意点的坐标由 (x, y, z) 变成 (x', y', z')，则 $\boldsymbol{r}' = R\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r} = R^{-1}\boldsymbol{r}'$，与各操作相应的 R^{-1} 可表示为：

$$
\left.
\begin{aligned}
&E: \quad \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix}; \\
&A: \quad \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & & \\ & 1 & \\ & & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix}; \\
&B: \quad \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}, & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix}; \\
&C: \quad \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix}; \\
&D: \quad \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix}; \\
&F: \quad \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix}.
\end{aligned}
\right\} \quad (2.3\text{-}3)
$$

如取 $\phi_1 = xe^{-r}$，$\phi_2 = ye^{-r}$ 作为基矢，则根据式(2.1-2)和式(2.3-1)可得到群 G 的表示：

$$E: \quad \hat{P}_E\psi_1(\boldsymbol{r}) = \psi_1(E^{-1}\boldsymbol{r}) = \psi_1,$$

$$\hat{P}_E\psi_2(\boldsymbol{r}) = \psi_2(E^{-1}\boldsymbol{r}) = \psi_2,$$

$$D(E) = \begin{pmatrix} 1 & \\ & 1 \end{pmatrix}; \tag{2.3-4a}$$

$$A: \quad \hat{P}_A\psi_1(\boldsymbol{r}) = \psi_1(A^{-1}\boldsymbol{r}) = -xe^{-r} = -\psi_1,$$

$$\hat{P}_A\psi_2(\boldsymbol{r}) = \psi_2(A^{-1}\boldsymbol{r}) = ye^{-r} = \psi_2,$$

$$D(A) = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}; \tag{2.3-4b}$$

$$B: \quad \hat{P}_B\psi_1(\boldsymbol{r}) = \psi_1(B^{-1}\boldsymbol{r}) = \frac{1}{2}\psi_1 - \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_2,$$

$$\hat{P}_B\psi_2(\boldsymbol{r}) = \psi_2(B^{-1}\boldsymbol{r}) = -\frac{\sqrt{3}}{2}\psi_1 - \frac{1}{2}\psi_2,$$

$$D(B) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}; \tag{2.3-4c}$$

$$C: \quad \hat{P}_C\psi_1(\boldsymbol{r}) = \psi_1(C^{-1}\boldsymbol{r}) = \frac{1}{2}\psi_1 + \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_2,$$

$$\hat{P}_C\psi_2(\boldsymbol{r}) = \psi_2(C^{-1}\boldsymbol{r}) = \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_1 - \frac{1}{2}\psi_2,$$

$$D(C) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}; \tag{2.3-4d}$$

$$D: \quad \hat{P}_D\psi_1(\boldsymbol{r}) = \psi_1(D^{-1}\boldsymbol{r}) = -\frac{1}{2}\psi_1 - \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_2,$$

$$\hat{P}_D\psi_2(\boldsymbol{r}) = \psi_2(D^{-1}\boldsymbol{r}) = \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_1 - \frac{1}{2}\psi_2,$$

$$D(D)=\begin{pmatrix}-\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2}\\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2}\end{pmatrix};\tag{2.3-4e}$$

F: $\quad P_F\psi_1(\boldsymbol{r})=\psi_1(F^{-1}\boldsymbol{r})=-\frac{1}{2}\psi_1+\frac{\sqrt{3}}{2}\psi_2,$

$$\hat{P}\psi_2(\boldsymbol{r})=\psi_2(F^{-1}\boldsymbol{r})=-\frac{\sqrt{3}}{2}\psi_1-\frac{1}{2}\psi_2,$$

$$D(F)=\begin{pmatrix}-\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2}\\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2}\end{pmatrix}.\tag{2.3-4f}$$

不难看出，并不是任何一组函数都可以作为某个群G表示的基矢，例如函数x^2e^{-r}和y^2e^{-r}在$\hat{P}_E,\hat{P}_A,\cdots,\hat{P}_F$等作用下所得到的函数就不能写成$x^2e^{-r}$和$y^2e^{-r}$的线性组合，因此这两个函数不能作为群$G$的基矢.

$\psi_1,\psi_2,\cdots,\psi_n$不一定是正交的，但可根据施瓦兹定则使之正交化，即令$\phi_1=\psi_1$，$\phi_2=a\psi_1+\psi_2$，a可由正交条件

$$\int\phi_1^*\phi_2d\tau=0\tag{2.3-5}$$

决定，即

$$\int\psi_1^*(a\psi_1+\psi_2)d\tau=0,$$

$$a=-\frac{\int\psi_1^*\psi_2d\tau}{\int|\psi_1|^2d\tau}.\tag{2.3-6}$$

然后可令$\phi_3=\psi_3+b_1\psi_1+b_2\psi_2$，再由正交条件

$$\int\phi_1^*\phi_3d\tau=0,\tag{2.3-7}$$

$$\int\phi_2^*\phi_3d\tau=0,\tag{2.3-8}$$

决定 b_1 及 b_2,依此类推,就可以定出一组正交化的函数。

2.3.2 函数空间或矢量空间

在通常所熟悉的坐标空间中，常取三个互相正交的轴做为坐标轴,例如 X,Y,Z。令 $\boldsymbol{i},\boldsymbol{j},\boldsymbol{k}$ 是沿 X,Y,Z 三个方向的基矢，它们是相互独立的,任何矢量 $\boldsymbol{r}$ 都可由 $\boldsymbol{i},\boldsymbol{j},\boldsymbol{k}$ 的线性组合来表示:

$$\boldsymbol{r}=\boldsymbol{i}x+\boldsymbol{j}y+\boldsymbol{k}z,$$

$$x=\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{i},\quad y=\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{j},\quad z=\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{k}.$$

坐标 x,y,z 就是线性组合的系数.

同理,用线性独立的函数 $\psi_1,\psi_2,\cdots,\psi_n$ 作为基矢的空间,可称为函数空间或矢量空间,用 R 表示. 如果函数 ϕ 可写成 $\psi_1,\cdots,\psi_n$ 的线性组合

$$\phi=\sum_{i=1}^{n}C_i\psi_i, \tag{2.3-9}$$

则称 ϕ 属于空间 R. 如 $\psi_1,\psi_2,\cdots,\psi_n$ 为某群 G 的表示的基矢,则称由 ψ_i 所决定的函数空间 R 依群 G 的表示变换.

定理 如 ϕ 属于 $\psi_1,\psi_2,\cdots,\psi_n$ 所决定的依群 G 表示变换的空间,则用与群 G 中的任何元素 A 相对应的算符 $\hat{P}_A$ 作用在 ϕ 后,所得的函数 $\hat{P}_A\phi$ 也属于空间 R.

证 如 ϕ 属于 R,则根据式(2.3-9)和(2.3-1), $\hat{P}_A\phi$ 可表示为

$$\begin{aligned}\hat{P}_A\phi&=\sum_{i=1}^{n}C_i\hat{P}_A\psi_i\\&=\sum_{i=1}^{n}\sum_{k=1}^{n}C_iD(A)_{ki}\psi_k=\sum_{k}C'_k\psi_k,\end{aligned} \tag{2.3-10}$$

$$C'_k=\sum_{i=1}^{n}C_iD(A)_{ki},$$

即 $\hat{P}_A\phi$ 也属于空间 R,或称空间 R 在群 G 的作用下不变.

2.3.3 可约函数空间与不可约函数空间

如 $\psi_1,\psi_2,\cdots,\psi_n$ 是群 G 的表示的基矢,由这些函数可决定函

数空间，即当用和群G的元素相应的算符作用在这些函数后，所得的函数可表示为基矢的线性组合，而这些系数组成的矩阵可作为群G的表示. 如果这个n维的表示是可约的，则由$\psi_1, \cdots, \psi_n$所决定的函数空间也是可约的；如果这样决定的n维矩阵是不可约的，则意味着由$\psi_1, \cdots, \psi_n$所决定的函数空间也是不可约的.

下面仍以元素为E, A, B, C, D, F的六阶群G为例来做说明. 取下列函数作为基矢:

$$\psi_1 = x^2;\ \psi_2 = y^2;\ \psi_3 = z^2;\ \psi_4 = yz;\ \psi_5 = zx;\ \psi_6 = xy.$$

这六个函数是线性独立的，它们可决定一个函数空间R. 我们将指出它们可作为六阶群的基矢，因此R属于G；并且我们将指出这个六维的函数空间是可约的.

将$\hat{P}_E$, $\hat{P}_A$, $\hat{P}_B$, $\hat{P}_C$, $\hat{P}_D$, $\hat{P}_F$分别作用在$\psi_i (i = 1, \cdots, 6)$上，得到

$$\hat{P}_E\psi_1 = \psi_1,\ \hat{P}_E\psi_2 = \psi_2,\ \hat{P}_E\psi_3 = \psi_3\cdots,$$

即
$$\hat{P}_E\psi_i = \psi_i\ (i = 1, \cdots, 6),$$

$$D(E) = \begin{pmatrix} 1 & & & & & \\ & 1 & & & & \\ & & 1 & & & \\ & & & 1 & & \\ & & & & 1 & \\ & & & & & 1 \end{pmatrix},\ \chi(E) = 6. \qquad (2.3\text{-}11a)$$

$$\hat{P}_A\psi_1 = \psi_1,\ \hat{P}_A\psi_2 = \psi_2,\ \hat{P}_A\psi_3 = \psi_3,\ \hat{P}_A\psi_4 = -\psi_4,$$
$$\hat{P}_A\psi_5 = \psi_5,\ \hat{P}_A\psi_6 = -\psi_6,$$

$$D(A) = \begin{pmatrix} 1 & & & & & \\ & 1 & & & & \\ & & 1 & & & \\ & & & -1 & & \\ & & & & 1 & \\ & & & & & -1 \end{pmatrix},\ \chi(A) = 2. \qquad (2.3\text{-}11b)$$

$$\hat{P}_B\psi_1 = \frac{1}{4}\psi_1 + \frac{3}{4}\psi_2 - \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_6,$$

$$\hat{P}_B\psi_2 = \frac{3}{4}\psi_1 + \frac{1}{4}\psi_2 + \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_6,$$

$$\hat{P}_B\psi_3 = \psi_3,$$

$$\hat{P}_B\psi_4 = \frac{1}{2}\psi_4 + \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_5,$$

$$\hat{P}_B\psi_5 = \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_4 - \frac{1}{2}\psi_5,$$

$$\hat{P}_B\psi_6 = -\frac{\sqrt{3}}{4}\psi_1 + \frac{\sqrt{3}}{4}\psi_2 + \frac{1}{2}\psi_6,$$

$$D(B) = \begin{pmatrix} \frac{1}{4} & \frac{3}{4} & 0 & 0 & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{4} \\ \frac{3}{4} & \frac{1}{4} & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{4} \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix},$$

$$\chi(B) = 2. \qquad (2.3\text{-}11c)$$

$$\hat{P}_C\psi_1 = \frac{1}{4}\psi_1 + \frac{3}{4}\psi_2 + \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_6,$$

$$\hat{P}_C\psi_2 = \frac{3}{4}\psi_1 + \frac{1}{4}\psi_2 - \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_6,$$

$$\hat{P}_C\psi_3 = \psi_3,$$

$$\hat{P}_C\psi_4 = \frac{1}{2}\psi_4 - \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_5,$$

$$\hat{P}_C\psi_5 = -\frac{\sqrt{3}}{2}\psi_4 - \frac{1}{2}\psi_5,$$

$$\hat{P}_C\psi_6 = \frac{\sqrt{3}}{4}\psi_1 - \frac{\sqrt{3}}{4}\psi_2 + \frac{1}{2}\psi_6,$$

$$D(C) = \begin{pmatrix} \frac{1}{4} & \frac{3}{4} & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{4} \\ \frac{3}{4} & \frac{1}{4} & 0 & 0 & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{4} \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix},$$

$$\chi(C) = 2. \tag{2.3-11d}$$

$$\hat{P}_D\psi_1 = \frac{1}{4}\psi_1 + \frac{3}{4}\psi_2 + \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_6,$$

$$\hat{P}_D\psi_2 = \frac{3}{4}\psi_1 + \frac{1}{4}\psi_2 - \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_6,$$

$$\hat{P}_F = \psi_3 = \psi_3,$$

$$\hat{P}_D\psi_4 = -\frac{1}{2}\psi_4 + \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_5,$$

$$\hat{P}_D\psi_5 = -\frac{\sqrt{3}}{2}\psi_4 - \frac{1}{2}\psi_5,$$

$$\hat{P}_D\psi_6 = -\frac{\sqrt{3}}{4}\psi_1 + \frac{\sqrt{3}}{4}\psi_2 - \frac{1}{2}\psi_6,$$

$$D(D)=\begin{pmatrix} \frac{1}{4} & \frac{3}{4} & 0 & 0 & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{4} \\ \frac{3}{4} & \frac{1}{4} & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{4} \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix},$$

$$\chi(D)=0. \tag{2.3-11e}$$

$$\hat{P}_F\psi_1=\frac{1}{4}\psi_1+\frac{3}{4}\psi_2-\frac{\sqrt{3}}{2}\psi_6,$$

$$\hat{P}_F\psi_2=\frac{3}{4}\psi_1+\frac{1}{4}\psi_2+\frac{\sqrt{3}}{2}\psi_6,$$

$$\hat{P}_F\psi_3=\psi_3,$$

$$\hat{P}_F\psi_4=-\frac{1}{2}\psi_4-\frac{\sqrt{3}}{2}\psi_5,$$

$$\hat{P}_F\psi_5=\frac{\sqrt{3}}{2}\psi_4-\frac{1}{2}\psi_5,$$

$$\hat{P}_F\psi_6=\frac{\sqrt{3}}{4}\psi_1-\frac{\sqrt{3}}{4}\psi_2-\frac{1}{2}\psi_6,$$

$$D(F)=\begin{pmatrix} \frac{1}{4} & \frac{3}{4} & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{4} \\ \frac{3}{4} & \frac{1}{4} & 0 & 0 & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{4} \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix},$$

$$\chi(F) = 0. \tag{2.3-11f}$$

由于群G与点群D_3同构，有三个不可约表示，特征标表是

	E	(ABC)	(DF)
Γ_1	1	1	1
Γ_2	1	-1	1
Γ_3	2	0	-1

显然，由$\phi_i(i=1,\cdots,6)$所决定的空间R是可约的．由

$$D = \sum a_i \Gamma_i,$$

$$a_i = \frac{1}{h}\sum_R \chi_i^*(R)\chi(R),$$

可算出

$$a_1 = \frac{1}{6}[6+2\times 3] = 2,$$

$$a_2 = \frac{1}{6}[6-2\times 3] = 0,$$

$$a_3 = \frac{1}{6}[2\times 6] = 2,$$

即

$$D = 2\Gamma_1 \oplus 2\Gamma_3. \tag{2.3-12}$$

上式说明，6维的可约表示D可简约成2个一维的不可约表示Γ_1和2个二维的不可约表示Γ_3．显然，这种相加和一般的矩阵相加不同，常用$\oplus$表示，以示区分．

如果取$\phi_1,\phi_2,\cdots,\phi_n$的线性组合为

$$\begin{aligned}&\Phi_1 = \phi_6,\ \Phi_2 = \phi_1 - \phi_2,\ \Phi_3 = \phi_4,\\ &\Phi_4 = \phi_5,\ \Phi_5 = \phi_1 + \phi_2 + \phi_3,\\ &\Phi_6 = a(\phi_1 + \phi_2) + b\phi_3,\end{aligned} \tag{2.3-13}$$

用$\hat{P}_E$, $\hat{P}_A$, $\hat{P}_B$, $\hat{P}_C$, $\hat{P}_D$, $\hat{P}_F$作用在ϕ_i上$(i=1,2,3,4,5,6)$后可得到

$$\hat{P}_E\phi_i = \phi_i \quad (i=1,2,\cdots,6)$$

即在新基矢决定的空间中，元素E的表示$D'(E)$仍与（2.3-11a）同.

$$\hat{P}_A\phi_1=-\phi_1,\ \hat{P}_A\phi_2=\phi_2,\ \hat{P}_A\phi_3=-\phi_3,$$
$$\hat{P}_A\phi_4=\phi_4,\ \hat{P}_A\phi_5=\phi_5,\ \hat{P}_A\phi_6=\phi_6.$$

在这一组新基矢所决定的空间中,元素A的表示可写成

$$D'(A)=\begin{pmatrix}-1&&&&&\\&1&&&&\\&&-1&&&\\&&&1&&\\&&&&1&\\&&&&&1\end{pmatrix},$$

$$\chi(A)=2,$$

与(2.3-11b)相同.

同理

$$\hat{P}_B\phi_1=\frac{1}{2}\phi_1-\frac{\sqrt{3}}{4}\phi_2,\quad \hat{P}_B\phi_2=-\sqrt{3}\phi_1-\frac{1}{2}\phi_2,$$

$$\hat{P}_B\phi_3=\frac{1}{2}\phi_3+\frac{\sqrt{3}}{2}\phi_4,\quad \hat{P}_B\phi_4=\frac{\sqrt{3}}{2}\phi_3-\frac{1}{2}\phi_4,$$

$$\hat{P}_B\phi_5=\phi_5,\ \hat{P}_B\phi_6=\phi_6,$$

$$D'(B)=\begin{pmatrix}\frac{1}{2}&-\sqrt{3}&0&0&0&0\\-\frac{\sqrt{3}}{4}&-\frac{1}{2}&0&0&0&0\\0&0&\frac{1}{2}&\frac{\sqrt{3}}{2}&0&0\\0&0&\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}&0&0\\0&0&0&0&1&0\\0&0&0&0&0&1\end{pmatrix},$$

$$\chi(B)=2\qquad(2.3\text{-}14a)$$

此式与(2.3-11c)不同,即用ϕ_i作基矢后,式(2.3-11c)的表示

简约成不可约表示. 可把(2.3-14a)写成下述形式

$$\begin{pmatrix} \boxed{R_3^1} & & & \\ & \boxed{R_3^2} & & \\ & & \boxed{R_1^1} & \\ & & & \boxed{R_1^2} \end{pmatrix}, \quad \chi^{R_3}(B) = 0,$$

$$\chi^{R_1}(B) = 1, \qquad (2.3\text{-}14b)$$

即六维的函数空间R分解成两个二维的函数空间 R_3 和二个一维的函数空间 R_1. 用和上面相同的方法可得

$$\hat{P}_C\phi_1 = \frac{1}{2}\phi_1 + \frac{\sqrt{3}}{4}\phi_2,$$

$$\hat{P}_C\phi_2 = +\sqrt{3}\,\phi_1 - \frac{1}{2}\phi_2,$$

$$\hat{P}_C\phi_3 = \frac{1}{2}\phi_3 - \frac{\sqrt{3}}{2}\phi_4,$$

$$\hat{P}_C\phi_4 = -\frac{\sqrt{3}}{2}\phi_3 - \frac{1}{2}\phi_4,$$

$$\hat{P}_C\phi_5 = \phi_5, \quad \hat{P}_C\phi_6 = \phi_6,$$

$$D'(C) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & +\sqrt{3} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{4} & -\frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\rightarrow \begin{pmatrix} \boxed{R_3^1} & & & \\ & \boxed{R_3^2} & & \\ & & \boxed{R_1^1} & \\ & & & \boxed{R_1^2} \end{pmatrix},$$

$$\chi(C) = 2,\ \chi^{R_3}(C) = 0,\ \chi^{R_1}(C) = 1. \qquad (2.3\text{-}14c)$$

式(2.3-14c)与式(2.3-14a)或(2.3-14b)有相同的形式.

$$\hat{P}_D\phi_1 = -\frac{1}{2}\phi_1 - \frac{\sqrt{3}}{4}\phi_2,$$

$$\hat{P}_D\phi_2 = \sqrt{3}\ \phi_1 - \frac{1}{2}\phi_2,$$

$$\hat{P}_D\phi_3 = -\frac{1}{2}\phi_3 + \frac{\sqrt{3}}{2}\phi_4,$$

$$\hat{P}_D\phi_4 = -\frac{\sqrt{3}}{2}\phi_3 - \frac{1}{2}\phi_4,$$

$$\hat{P}_D\phi_5 = \phi_5,\quad \hat{P}_D\phi_6 = \phi_6,$$

$$D'(D) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \sqrt{3} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{4} & -\frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$
\rightarrow \begin{pmatrix} \boxed{R_3^1} & & & \\ & \boxed{R_3^2} & & \\ & & \boxed{R_1^1} & \\ & & & \boxed{R_1^2} \end{pmatrix},
$$

$$
\chi(D) = 0, \ \chi^{R_3}(D) = -1, \ \chi^{R_1}(D) = 1. \qquad (2.3\text{-}14\text{d})
$$

$$
\hat{P}_F\phi_1 = -\frac{1}{2}\phi_1 + \frac{\sqrt{3}}{4}\phi_2,
$$

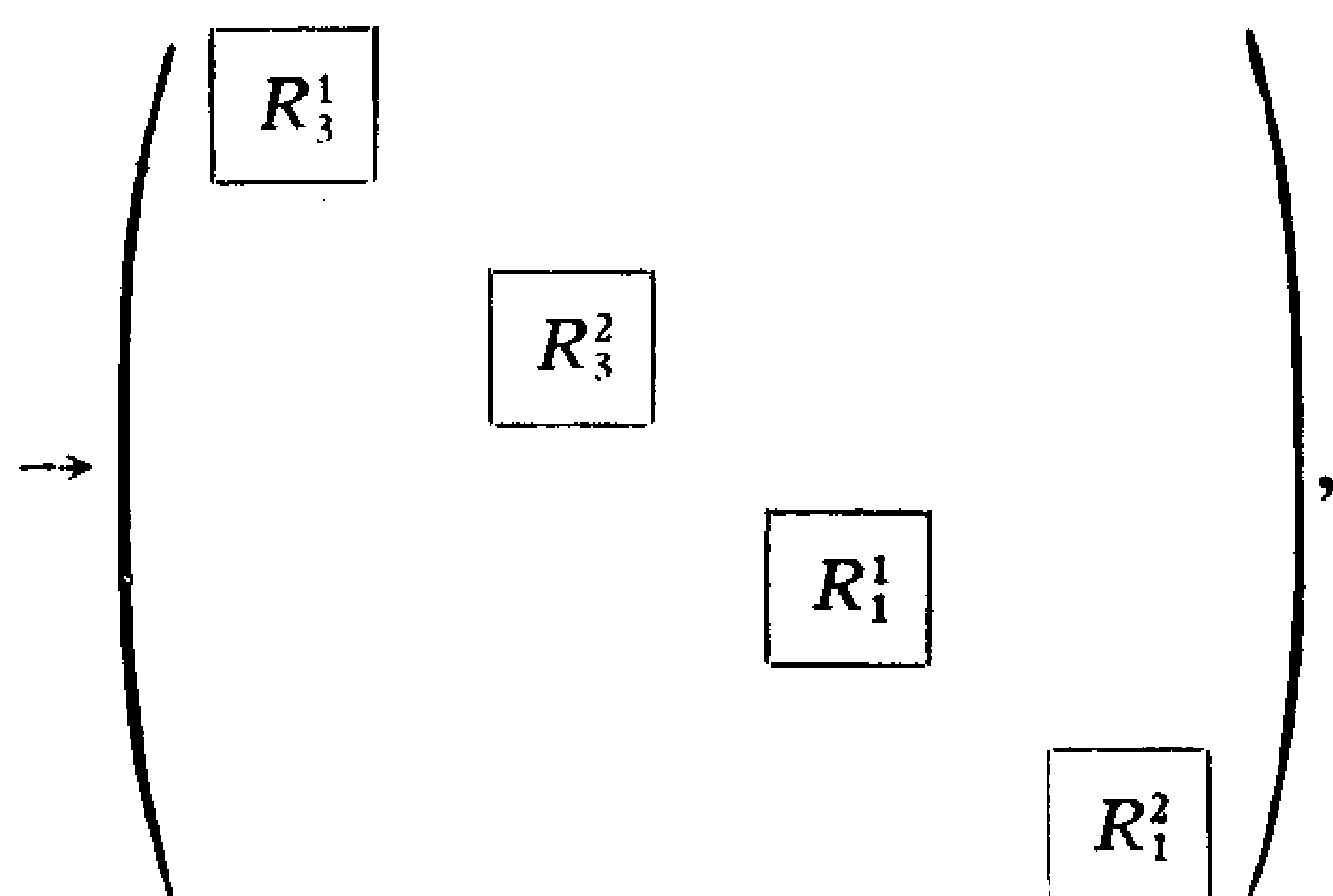
$$
\hat{P}_F\phi_2 = -\sqrt{3}\ \phi_1 - \frac{1}{2}\phi_2,
$$

$$
\hat{P}_F\phi_3 = -\frac{1}{2}\phi_3 - \frac{\sqrt{3}}{2}\phi_4,
$$

$$
\hat{P}_F\phi_4 = \frac{\sqrt{3}}{2}\phi_3 - \frac{1}{2}\phi_4,
$$

$$
\hat{P}_F\phi_5 = \phi_5, \ \hat{P}_F\phi_6 = \phi_6,
$$

$$
D'(F) \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\sqrt{3} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{4} & -\frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}
$$



$$\chi(F) = 0,\ \chi^{R_3}(F) = -1,\ \chi^{R_1}(F) = 1. \qquad (2.3\text{-}14e)$$

此外，$D'(E)$ 与 $D'(A)$ 也可看作具有式（2.3-14b）的形式，$\chi^{R_3}(E) = 2$，$\chi^{R_1}(E) = 1$，$\chi^{R_3}(A) = 0$，$\chi^{R_1}(A) = 1$. 因此，从以上各式可以看出，选用新的基矢 $\phi_i(i = 1,2,3,4,5,6)$ 后，函数空间简约成两个二维的空间 R_3 和两个一维的空间 R_1，常把 R_3 和 R_1 称为 R 的子空间. 在 R_3 和 R_1 中，元素的表示分别是二维和一维的，其特征标和不可约表示分别与 Γ_3 和 Γ_1 相同，即通过将 ϕ_1，ϕ_2，$\cdots$，ϕ_6 做适当的线性组合得到新的基矢 $\phi_i(i = 1,\cdots,6)$，由 ϕ_i 作基矢而决定的子空间 R_3^1，R_3^2，R_1^1 和 R_1^2 都是不可约的.

下节将讨论如何找不可约函数空间的基矢以及这些基矢的性质.

§2.4　不可约表示基矢的性质

为了说明如何求不可约表示的基矢，本节将首先介绍不可约表示基矢应该具有的性质.

2.4.1　么正算符和么正矩阵

对于任何函数 ϕ_1 和 ϕ_2，如果用算符 $\hat{P}_R$ 作用在函数后，积分 $\int \phi_1^* \phi_2 d\tau$ 的数值不变，即

$$\int (\hat{P}_R \phi_1)^* (\hat{P}_R \phi_2) d\tau = \int \phi_1^* \phi_2 d\tau, \qquad (2.4\text{-}1)$$

则算符 $\hat{P}_R$ 是么正算符

定理一 如果与群G中的元素R所对应的算符 $\hat{P}_R$ 是么正算符，则由 $\hat{P}_R$ 作用在 $\psi_i(i=1,\cdots,\lambda)$ 上所产生的表示是么正表示．

证

$$\hat{P}_R\psi_i=\sum_\lambda D(R)_{\lambda i}\psi_\lambda, \qquad (2.4\text{-}2)$$

$$\hat{P}_R\psi_j=\sum_\mu D(R)_{\mu j}\psi_\mu. \qquad (2.4\text{-}3)$$

根据式(2.4-1)，如 $\hat{P}_R$ 是么正算符，则

$$\int(\hat{P}_R\psi_i)^*\hat{P}_R\psi_j d\tau=\int\psi_i^*\psi_j d\tau$$

$$=\sum_\lambda\sum_\mu\int D^*(R)_{\lambda i}\psi_\lambda^*D(R)_{\mu j}\psi_\mu d\tau. \qquad (2.4\text{-}4)$$

如果 ψ_i，ψ_j 之间是正交的，即

$$\int\psi_\lambda^*\psi_\mu d\tau=\delta_{\lambda\mu}, \qquad (2.4\text{-}5)$$

则由式(2.4-4)有

$$\int(\hat{P}_R\psi_i)^*\hat{P}_R\psi_j d\tau$$

$$=\sum_\lambda\sum_\mu D^*(R)_{\lambda i}D(R)_{\mu j}\delta_{\lambda\mu}=\delta_{ij},$$

即

$$\sum_\lambda D(R)_{\lambda i}^*D(R)_{\lambda j}=\delta_{ij},$$

或

$$D^*(R)_{\lambda i}=D^{-1}(R)_{i\lambda},$$

即 $D(R)$ 是么正矩阵，也就是么正表示．于是我们证明了由么正算符 $\hat{P}_R$ 所产生的表示是么正表示．

如果元素R是对称性群G的操作，即 $\hat{P}_R\psi(\boldsymbol{r})=\psi(R^{-1}\boldsymbol{r})$，则

$$\int(\hat{P}_R\psi_1)^*(\hat{P}_R\psi_2)d\tau=\int[\psi_1(R^{-1}\boldsymbol{r})]^*\psi_2(R^{-1}\boldsymbol{r})d\tau, \qquad (2.4\text{-}6)$$

由于积分是对整个空间进行的，积分值不因坐标的对称变换而改

变数值，因此与对称变换对应的算符 $\hat{P}_R$ 是么正算符.

2.4.2 不可约表示 $D^j(R)$ 的第 λ 列基矢所满足的充要条件

（1）**定义**：如群 G 的第 j 个不可约表示 $D^j(R)$ 是 d_j 维的，并设 $f_1^j, f_2^j, \cdots, f_{d_j}^j$ 是 $D^j(R)$ 的基矢，则根据定义

$$\hat{P}_R f_\mu^j = \sum_{\lambda=1}^{d_j} D_{\lambda\mu}^j(R) f_\lambda^j, \tag{2.4-7}$$

f_μ^j 称为第 j 个不可约表示第 μ 列的基矢，因为与其有关的矩阵元都在第 μ 列.

（2）做为第 μ 列基矢的充要条件：将式（2.4-7）两边乘以 $D^{j'}(R)_{\lambda'\mu'}^*$ 并对 R 求和，利用第一章的式(1.5-24)，可得到

$$\sum_R D^{j'}(R)_{\lambda'\mu'}^* \hat{P}_R f_\mu^j = \sum_R \sum_{\lambda=1}^{d_j} D^{j'}(R)_{\lambda'\mu'}^* D_{\lambda\mu}^j(R) f_\lambda^j$$

$$= \sum_{\lambda=1}^{d_j} \frac{g}{d_j} \delta_{jj'} \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{\mu\mu'} f_\lambda^j. \tag{2.4-8}$$

令 $\mu' = \mu$, $j = j'$，由式 (2.4-8) 得

$$\sum_R D^j(R)_{\lambda'\mu}^* \hat{P}_R f_\mu^j = \frac{g}{d_j} f_{\lambda'}^j. \tag{2.4-9}$$

这就是 f_μ^j 作为 $D^j(R)$ 的第 μ 列基矢的必要条件.

反之，如果

$$f_\lambda^j = \frac{d_j}{g} \sum_R D^j(R)_{\lambda\mu}^* \hat{P}_R f_\mu^j,$$

两边用 $\hat{P}_S$ 作用，

$$\hat{P}_S f_\lambda^j = \frac{d_j}{g} \sum_R D^j(R)_{\lambda\mu}^* \hat{P}_S \hat{P}_R f_\mu^j. \tag{2.4-10}$$

将右边的 R 改成 $(S^{-1}R)$，$\sum_R$ 并不因这种更换而变，即

$$\hat{P}_S f_\lambda^j = \frac{d_j}{g} \sum_R D^j(S^{-1}R)_{\lambda\mu}^* \hat{P}_S \hat{P}_{S^{-1}R} f_\mu^j$$

$$= \frac{d_j}{g} \sum_R D^j(S^{-1}R)^*_{\lambda\mu} \hat{P}_R f^j_\mu$$

$$= \frac{d_j}{g} \sum_R \sum_k D^j(S^{-1})^*_{\lambda k} D^j(R)^*_{k\mu} \hat{P}_R f^j_\mu$$

$$= \sum_k D^j(S^{-1})^*_{\lambda k} \frac{d_j}{g} \sum_R D^j(R)^*_{k\mu} \hat{P}_R f^j_\mu$$

$$= \sum_k D^j(S)_{k\lambda} f^j_k.$$

上式说明 f^j_λ 是 D^j 的第 λ 列的基矢，因此式 (2.4-9)式既是做为基矢的必要条件，也是充分条件。

2.4.3 准投影算符 $\hat{\mathscr{P}}^j_\lambda$

定义 满足表式

$$\hat{\mathscr{P}}^j_\lambda \equiv \frac{d_j}{g} \sum_R D^j(R)^*_{\lambda\lambda} \hat{P}_R \tag{2.4-11}$$

的算符 $\hat{\mathscr{P}}^j_\lambda$ 称为准投影算符.

性质 将 $\mathscr{P}^j_{\lambda'}$ 作用在 f^i_λ 上，

$$\mathscr{P}^j_{\lambda'} f^i_\lambda = \frac{d_j}{g} \sum_R D^j(R)^*_{\lambda'\lambda'} \hat{P}_R f^i_\lambda$$

$$= \frac{d_j}{g} \sum_R \sum_\mu D^j(R)^*_{\lambda'\lambda'} D^i(R)_{\mu\lambda} f^i_\mu = f^j_{\lambda'} \delta_{ij} \delta_{\lambda'\lambda},$$

或

$$\hat{\mathscr{P}}^{j'}_{\lambda'} f^j_\mu = f^{j'}_{\lambda'} \delta_{jj'} \delta_{\lambda'\mu}, \tag{2.4-12}$$

即 $\mathscr{P}^{j'}_{\lambda'}$ 只能把 f^j_μ 投影为第 j' 个不可约表示的第 λ' 列基矢.

2.4.4 属于第 j 个不可约表示的基矢 f^j

定义 所有各列基矢之和称为该不可约表示的基矢 f^j，

$$f^j = \sum_{\mu=1}^{d_j} f^j_\mu.$$

将准投影算符作用在 f^j 上，则

$$\hat{\mathscr{P}}_{\lambda}^{j} f^{j} = \sum_{\mu=1}^{n_j} \hat{\mathscr{P}}_{\lambda}^{j} f_{\mu}^{j} = \sum_{\mu} f_{\mu}^{j} \delta_{\lambda\mu} = f_{\lambda}^{j}. \qquad (2.4\text{-}13)$$

可见准投影算符的作用是从第 j 个不可约表示基矢 f^j 中选出第 λ 列的基矢.

2.4.5 投影算符 $\hat{\mathscr{P}}^{j}$

定义 满足表式

$$\hat{\mathscr{P}}^{j} \equiv \frac{d_j}{g} \sum_{R} \chi^{j*}(R) \hat{P}_R \qquad (2.4\text{-}14)$$

的算符称为投影算符. 将 $\hat{\mathscr{P}}_{\lambda'}^{j'}$ 作用在 f_{μ}^{j} 上,

$$\hat{\mathscr{P}}_{\lambda'}^{j'} f_{\mu}^{j} = \frac{d_{j'}}{g} \sum_{R} D^{j'}(R)_{\lambda'\lambda'}^{*} \hat{P}_R f_{\mu}^{j} = f_{\lambda'}^{j} \delta_{jj'} \delta_{\lambda'\mu}.$$

两边对 λ' 求和得

$$\frac{d_{j'}}{g} \sum_{R} \chi^{j'*}(R) \hat{P}_R f_{\mu}^{j} = \sum_{\lambda'} f_{\lambda'}^{j} \delta_{jj'} \delta_{\lambda'\mu} = f_{\mu}^{j} \delta_{jj'},$$

即

$$\hat{\mathscr{P}}^{j'} f_{\mu}^{j} = f_{\mu}^{j} \delta_{jj'}, \qquad (2.4\text{-}15)$$

$$\hat{\mathscr{P}}^{j'} f^{j} = \sum_{\mu} \hat{\mathscr{P}}^{j'} f_{\mu}^{j} = \sum_{\mu} f_{\mu}^{j} \delta_{jj'} = f^{j} \delta_{jj'} = f^{j'}. \qquad (2.4\text{-}16)$$

如有函数

$$f = \sum_{j} f^{j},$$

即在函数 f 中可能包含各不可约表示的各列基矢. 当用投影算符 $\hat{\mathscr{P}}^{j'}$ 作用于该函数 f 以后, 即可由 f 中找出第 j' 个不可约表示的基矢,

$$\hat{\mathscr{P}}^{j'} f = \hat{\mathscr{P}}^{j'} \sum_{j} f^{j} = \sum_{j} f^{j} \delta_{jj'}. \qquad (2.4\text{-}17)$$

再用准投影算符 $\hat{\mathscr{P}}_{\lambda}^{j'}$ 作用在 $f^{j'}$ 上,即可找出第 j' 个不可约表示的第 λ 列的基矢. 显然,如已知特征标即可求出投影算符,而要求准投影算符则必须知道不可约表示.

2.4.6 定理

定理一 不同的不可约表示的基矢 f^i，$f^{i'}$ 正交，同一个不可约表示不同列的基矢 f^i_k，$f^i_{k'}$，也是正交的.

证 设 $\hat{P}_R$ 是么正算符，则

$$\hat{P}_R f^i_k = \sum_\lambda D^i(R)_{\lambda k} f^i_\lambda,$$

$$\hat{P}_R f^{i'}_{k'} = \sum_{\lambda'} D^{i'}(R)_{\lambda' k'} f^{i'}_{\lambda'},$$

$$\int (\hat{P}_R f^i_k)^*(\hat{P}_R f^{i'}_{k'}) d\tau = \int f^{i*}_k f^{i'}_{k'} d\tau$$

$$= \sum_\lambda \sum_{\lambda'} D^i(R)^*_{\lambda k} D^{i'}(R)_{\lambda' k'} \int f^{i*}_\lambda f^{i'}_{\lambda'} d\tau.$$

将上式对 R 求和，得

$$g \int f^{i*}_k f^{i'}_{k'} d\tau = \sum_\lambda \sum_{\lambda'} \frac{g}{d_i} \delta_{ii'} \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{kk'} \int f^{i*}_\lambda f^{i'}_{\lambda'} d\tau,$$

即

$$\int f^{i*}_k f^{i'}_{k'} d\tau = \frac{1}{d_i} \delta_{ii'} \delta_{kk'} \sum_\lambda \int f^{i*}_\lambda f^{i'}_\lambda d\tau. \tag{2.4-18}$$

如 $i \neq i'$ 可证明不同不可约表示的基矢正交；

如 $i = i'$，$k \neq k'$ 可证明同一不可约表示不同列的基矢正交.

$$\int |f^i_k|^2 d\tau = \frac{1}{d_i} \sum_\lambda \int |f^i_\lambda|^2 d\tau, \tag{2.4-19}$$

此值与 k 无关.

定理二 如 f^i_k 为群 G 的第 i 个不可约表示第 k 列的基矢，算符 $\hat{S}$ 在群 G 的操作的作用下不变，即如 $R \in G$，$\hat{S}\hat{P}_R = \hat{P}_R\hat{S}$，则

$$\hat{P}_R \hat{S} f^i_k = \hat{S}\hat{P}_R f^i_k = \hat{S} \sum_\lambda D^i(R)_{\lambda k} f^i_\lambda = \sum_\lambda D^i(R)_{\lambda k} \hat{S} f^i_\lambda, \tag{2.4-20}$$

即 $\hat{S} f^i_k$ 也属于第 i 个不可约表示的第 k 列. 同理可证

$$\int f^{i*}_k \hat{S} g^{i'}_{k'} d\tau = \frac{1}{d_i} \delta_{ii'} \delta_{kk'} \sum_\lambda \int f^{i*}_\lambda \hat{S} g^{i'}_\lambda d\tau. \tag{2.4-21}$$

定理三 如 f^i_μ 和 f^j_ν 分别依不可约表示 D^i 和 D^j 变换，则 $f^i_\mu f^j_\nu$ 依 $D^i\otimes D^j$ 变换.

证
$$\hat{P}_R f^i_\mu = \sum_{\mu'} D^i(R)_{\mu'\mu} f^i_{\mu'},$$

$$\hat{P}_R f^j_\nu = \sum_{\nu'} D^j(R)_{\nu'\nu} f^j_{\nu'},$$

$$\begin{aligned}\hat{P}_R(f^i_\mu f^j_\nu) &= (\hat{P}_R f^i_\mu)\hat{P}_R f^j_\nu \\ &= \sum_{\mu'}\sum_{\nu'} D^i(R)_{\mu'\mu} D^j(R)_{\nu'\nu} f^i_{\mu'} f^j_{\nu'} \\ &= \sum_{\mu'\nu'} D^{ij}_{\mu'\nu',\mu\nu}(R) f^i_{\mu'} f^j_{\nu'}\end{aligned} \qquad (2.4\text{-}22)$$

而

$$D^{ij}_{\mu'\nu',\mu\nu}(R) \equiv D^i(R)_{\mu'\mu} D^j(R)_{\nu'\nu},$$

故是直接乘积 $D^i\otimes D^j$的矩阵元.

例 下面以六阶群 D_3 为例，说明如何利用本节所介绍的投影算符来选出不可约表示的基矢.

$\phi_1 = x^2$，$\phi_2 = y^2$，$\phi_3 = z^2$，$\phi_4 = yz$，$\phi_5 = zx$，$\phi_6 = xy$.

投影算符

$$\hat{P}^j = \frac{d_j}{g}\sum_R \chi^{j*}(R)\hat{P}_R.$$

先求不可约表示 Γ_1 的基矢，$d_j = 1$. 对所有R特征标都是1，$\chi^j(R) = 1$. 利用上节的结果，可得

$$\begin{aligned}\hat{P}^{\Gamma_1}\phi_1 = \frac{1}{6}\sum_R \hat{P}_R\phi_1 = \frac{1}{6}\Big(&\phi_1 + \phi_1 + \frac{1}{4}\phi_1 \\ &+ \frac{3}{4}\phi_2 - \frac{\sqrt{3}}{2}\phi_6 + \frac{1}{4}\phi_1 + \frac{3}{4}\phi_2 \\ &+ \frac{\sqrt{3}}{2}\phi_6 + \frac{1}{4}\phi_1 + \frac{3}{4}\phi_2 + \frac{\sqrt{3}}{2}\phi_6 + \frac{1}{4}\phi_1 \\ &+ \frac{3}{4}\phi_2 - \frac{\sqrt{3}}{2}\phi_6\Big) = \frac{1}{2}(\phi_1 + \phi_2).\end{aligned} \qquad (2.4\text{-}23a)$$

同理

$$\hat{P}^{\Gamma_1}\phi_2 = \frac{1}{2}(\phi_1 + \phi_2), \qquad (2.4\text{-}23b)$$

$$\hat{P}^{\Gamma_1}\phi_3 = \phi_3, \qquad (2.4\text{-}23c)$$

$$\hat{P}^{\Gamma_1}\phi_4 = \hat{P}^{\Gamma_1}\phi_5 = \hat{P}^{\Gamma_1}\phi_6 = 0. \qquad (2.4\text{-}23d)$$

由以上数式说明，由 ϕ_4，ϕ_5，ϕ_6 不可能选出 Γ_1 的不可约表示的基矢，因此 Γ_1 的基矢只可由 ϕ_1，ϕ_2 和 ϕ_3 中选取．设

$$\phi^1 = a\phi_1 + b\phi_2 + c\phi_3,$$

$$\hat{P}^{\Gamma_1}\phi^1 = \frac{1}{2}(a+b)(\phi_1+\phi_2) + c\phi_3.$$

如果 ϕ^1 是 Γ_1 的基矢，则

$$\hat{P}^{\Gamma_1}\phi^1 = \phi^1,$$

即

$$\frac{1}{2}(a+b)(\phi_1+\phi_2) + c\phi_3 = a\phi_1 + b\phi_2 + c\phi_3.$$

由此得到 $a = b$，即 $\phi = a(\phi_1 + \phi_2) + c\phi_3$．显然式(2.3-13)中的 ϕ_5 及 ϕ_6 都属于这种形式．

由于有两个不可约表示 Γ_1，令其基矢分别为

$$\phi_1^1 = a_1(\phi_1 + \phi_2) + c_1\phi_3,$$

$$\phi_1^2 = a_2(\phi_1 + \phi_2) + c_2\phi_3,$$

由归一化及正交的要求可定出 a_1，a_2，c_1，c_2．Γ_2 的基矢：

$$\chi(E) = 1,\ \chi(A) = \chi(B) = \chi(C) = -1,$$

$$\chi(D) = \chi(F) = 1,$$

$$\hat{P}^{\Gamma_2}\phi_1 = \hat{P}^{\Gamma_2}\phi_2 = \hat{P}^{\Gamma_2}\phi_3 = \hat{P}^{\Gamma_2}\phi_4 = \hat{P}^{\Gamma_2}\phi_5 = \hat{P}^{\Gamma_2}\phi_6 = 0.$$

此点由简约关系也已得出，即用这组 $\phi_i(i = 1,\cdots,6)$ 不可能组成 Γ_2 的不可约表示的基矢．

Γ_3 的基矢：

$$\chi(E) = 2,\chi(A) = \chi(B) = \chi(C) = 0,$$

$$\chi(D) = \chi(F) = 1,$$

$$d_{\Gamma_3} = 2,$$

$$\hat{P}^{\Gamma_3}\psi_1 = \frac{1}{2}(\psi_1 - \psi_2),$$

$$\hat{P}^{\Gamma_3}\psi_2 = \frac{1}{2}(\psi_2 - \psi_1),$$

$$\hat{P}^{\Gamma_3}\psi_3 = 0, \quad \hat{P}^{\Gamma_3}\psi_4 = \psi_4,$$
$$\hat{P}^{\Gamma_3}\psi_5 = \psi_5, \quad \hat{P}^{\Gamma_3}\psi_6 = \psi_6.$$

由于这个不可约表示是二维的，要利用准投影算符求出第一列和第二列的基矢. 利用式(2.3-4)诸式作为不可约表示可得

$$\begin{aligned}
\hat{\mathscr{P}}_1^{\Gamma_3}\psi_1 &= \frac{1}{3}\sum_R D_{11}^{\Gamma_3 *}(R)\hat{P}_R\psi_1 \\
&= \frac{1}{3}\Big[\hat{P}_E\psi_1 - \hat{P}_A\psi_1 + \frac{1}{2}\hat{P}_B\psi_1 + \frac{1}{2}\hat{P}_C\psi_1 \\
&\quad - \frac{1}{2}\hat{P}_D\psi_1 - \frac{1}{2}\hat{P}_F\psi_1\Big] \\
&= \frac{1}{3}\Big[\psi_1 - \psi_1 + \frac{1}{2}\Big(\frac{1}{4}\psi_1 + \frac{3}{4}\psi_2 - \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_6\Big) \\
&\quad + \frac{1}{2}\Big(\frac{1}{4}\psi_1 + \frac{3}{4}\psi_2 + \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_6\Big) \\
&\quad - \frac{1}{2}\Big(\frac{1}{4}\psi_1 + \frac{3}{4}\psi_2 + \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_6\Big) \\
&\quad - \frac{1}{2}\Big(\frac{1}{4}\psi_1 + \frac{3}{4}\psi_2 - \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_6\Big)\Big] = 0,
\end{aligned}$$

$$\hat{\mathscr{P}}_1^{\Gamma_3}\psi_2 = 0, \quad \hat{\mathscr{P}}_1^{\Gamma_3}\psi_3 = 0,$$

$$\begin{aligned}
\hat{\mathscr{P}}_1^{\Gamma_3}\psi_4 &= \frac{1}{3}\Big[\hat{P}_E\psi_4 - \hat{P}_A\psi_4 + \frac{1}{2}\hat{P}_B\psi_4 + \frac{1}{2}\hat{P}_C\psi_4 \\
&\quad - \frac{1}{2}\hat{P}_D\psi_4 - \frac{1}{2}\hat{P}_F\psi_4\Big]
\end{aligned}$$

$$= \frac{1}{3}\left\{\phi_4 + \phi_4 + \frac{1}{4}\phi_4 + \frac{\sqrt{3}}{4}\phi_5 + \frac{1}{4}\phi_4 - \frac{\sqrt{3}}{4}\phi_5 + \frac{1}{4}\phi_4 - \frac{\sqrt{3}}{4}\phi_5 + \frac{1}{4}\phi_4 + \frac{\sqrt{3}}{4}\phi_5\right\} = \phi_4,$$

$$\hat{\mathscr{P}}_1^{\Gamma_3}\phi_5 = 0, \quad \hat{\mathscr{P}}_1^{\Gamma_3}\phi_6 = \phi_6.$$

因此，$\phi_4 = yz$ 和 $\phi_6 = xy$ 可作为 Γ_3 的第一列的基矢，这就是上节的 ϕ_3 与 ϕ_1。

$$\hat{\mathscr{P}}_2^{\Gamma_3}\phi_1 = \frac{1}{3}\sum_R D_{22}^{\Gamma_3 *}(R)\hat{P}_R\phi_1$$

$$= \frac{1}{3}\sum_R\left[\hat{P}_E\phi_1 + \hat{P}_A\phi_1 - \frac{1}{2}\hat{P}_B\phi_1 - \frac{1}{2}\hat{P}_C\phi_1 - \frac{1}{2}\hat{P}_D\phi_1 - \frac{1}{2}\hat{P}_F\phi_1\right]$$

$$= \frac{1}{3}\left[\phi_1 + \phi_1 - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{4}\phi_1 + \frac{3}{4}\phi_2 - \frac{\sqrt{3}}{2}\phi_6\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{4}\phi_1 + \frac{3}{4}\phi_2 + \frac{\sqrt{3}}{2}\phi_6\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{4}\phi_1 + \frac{3}{4}\phi_2 + \frac{\sqrt{3}}{2}\phi_6\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{4}\phi_1 + \frac{3}{4}\phi_2 - \frac{\sqrt{3}}{2}\phi_6\right)\right]$$

$$= \frac{1}{2}(\phi_1 - \phi_2).$$

$$\hat{\mathscr{P}}_2^{\Gamma_3}\phi_2 = \frac{1}{2}(\phi_2 - \phi_1), \quad \text{显然} \quad \hat{\mathscr{P}}_2^{\Gamma_3}(\phi_1 - \phi_2) = \phi_1 - \phi_2.$$

$$\hat{\mathscr{P}}_2^{\Gamma_3}\phi_4 = 0, \quad \hat{\mathscr{P}}_2^{\Gamma_3}\phi_5 = \phi_5, \quad \hat{\mathscr{P}}_2^{\Gamma_3}\phi_6 = 0.$$

因此，Γ_3 的第二列的基矢是 $\phi_1-\phi_2$ 和 ϕ_5。 即 Γ_3 的两组基矢为 x^2-y^2，xy；和 xz，yz。 代入式 (2.4-7) 可以直接检验这两组基矢。

在 D_3 的特征标表中，如果我们将有关不可约表示的基矢写在不可约表示的左方，则得

		E	ABC	DF
x^2+y^2,z^2	Γ_1	1	1	1
	Γ_2	1	-1	1
$\left.\begin{matrix}x^2-y^2,\ xy\\ yz,zx\end{matrix}\right\}$	Γ_3	2	0	-1

§ 2.5 薛定谔方程的解与哈密顿量的群

本节将通过介绍如何由薛定谔方程的解来组成某个群不可约表示的基矢，从而把 § 2.3 所介绍的矢量空间、不可约空间等概念与量子力学中的有关问题相联系。

2.5.1 定理

如哈密顿量 $\hat{H}$ 在群 G 的变换下不变，即群 G 是哈密顿量 $\hat{H}$ 所属的对称群，则与本征值 E_i 相应的哈密顿算符 $\hat{H}$ 的本征函数组成群 G 的表示的基矢.

证 如 $\psi^i_m(\boldsymbol{r})$ 是 $\hat{H}$ 的本征函数，本征值为 E_i，设 $R\in G$，和群元 R 相应的算符是 $\hat{P}_R$，则

$$\hat{P}_R\hat{H}\hat{P}_R^{-1}=\hat{H},$$

$$\hat{H}\psi^i_m=E_i\psi^i_m\quad m=1,2,\cdots,d_i,$$

即 E_i 是 d_i 度简并的.

$$\hat{P}_R\hat{H}\hat{P}_R^{-1}\hat{P}_R\psi^i_m=E_i\hat{P}_R\psi^i_m, \tag{2.5-1}$$

$$\hat{H}(\hat{P}_R\psi^i_m)=E_i(\hat{P}_R\psi^i_m). \tag{2.5-2}$$

式(2.5-2)表明，如果 ψ_m^i 是 $\hat{H}$ 的本征函数，则 $\hat{P}_R\psi_m^i$ 也是 $\hat{H}$ 的本征函数，具有相同的本征值 E_i。

由于 E_i 是 d_i 度简并的，故 $\hat{P}_R\psi_m^i$ 可写成这 d_i 个函数的线性组合，

$$\hat{P}_R\psi_m^i = \sum_{n=1}^{d_i} D^i(R)_{nm}\psi_n^i. \tag{2.5-3}$$

下面将说明上式中的系数组成的矩阵 $D^i(R)$ 满足群的乘积关系.

将式(2.5-3)两边用 $\hat{P}_S$ 作用，则

$$\begin{aligned}\hat{P}_S\hat{P}_R\psi_m^i &= \sum_{n=1}^{d_i} D^i(R)_{nm}\hat{P}_S\psi_n^i \\ &= \sum_{\lambda}\sum_{n=1}^{d_i} D^i(R)_{nm}D^i(S)_{\lambda n}\psi_\lambda^i \\ &= \sum_{\lambda}\left[\sum_{n=1}^{d_i} D^i(S)_{\lambda n}D^i(R)_{nm}\right]\psi_\lambda^i.\end{aligned} \tag{2.5-4}$$

由定义知

$$\hat{P}_S\hat{P}_R\psi_m^i = \sum_{\lambda} D^i(SR)_{\lambda m}\psi_\lambda^i, \tag{2.5-5}$$

即

$$D^i(SR)_{\lambda m} = \sum_{n=1}^{d_i} D^i(S)_{\lambda n}D^i(R)_{nm}. \tag{2.5-6}$$

因此，$D^i(R)$ 可作群 G 的表示，而与 E_i 相联系的本征函数组成矢量空间，R_i，R_i 在 G 作用下不变. 如果 ψ_m^i，ψ_n^i 正交，则由于正交关系不因坐标的线性变换而改变，故有

$$\begin{aligned}\int \psi_m^{i*}\psi_n^i d\tau = \delta_{mn} &= \int [\psi_m^i(R^{-1}\boldsymbol{r})]^*[\psi_n^i(R^{-1}\boldsymbol{r})]d\tau \\ &= \int (\hat{P}_R\psi_m^i)^*(\hat{P}_R\psi_n^i)d\tau \\ &= \sum_k\sum_l \int D^i(R)_{km}^*D^i(R)_{ln}\psi_k^{i*}\psi_l^i d\tau \\ &= \sum_k\sum_l D^i(R)_{km}^*D^i(R)_{ln}\delta_{kl}\end{aligned}$$

$$= \sum_l D^i(R)^*_{lm} D^i(R)_{lm}$$

$$= \sum_l D^i(R)^+_{ml} D^i(R)_{lm},$$

因此

$$D^i(R)^+ = D^i(R)^{-1}, \tag{2.5-7}$$

即 $D^i(R)$ 是么正表示，由 ϕ^i 等决定的空间 R_i 是么正空间.

由上所述我们得到一个很重要的结论，即某个简并能级的本征函数组成哈密顿量所属的群表示的基矢. 通过这个关系，群论建立了哈密顿量的对称性与其本征函数的简并性和变换性质之间的联系，这个定理的重要性在于可以通过群的表示理论来描述某个能级的简并性及在群作用下其本征函数的变换性质. 虽然并不能知道本征值的数值，但是可以得到不少有关对称的信息. 后面将看到这对于计算一些矩阵元及确定选择定则都是很有用的.

2.5.2 正常简并和偶然简并

如果 $\hat{P}_R$ 代表所有与 $\hat{H}$ 对易的算符，$R \in G$，设所有 $\hat{P}_R$ 作用在某一个与 E_i 相应的本征函数 ϕ^i_m 后，可以得到所有的其他简并的本征函数，则这种简并称为正常简并. 例如已熟知的 $l = 1$ 的 p 函数是角动量算符的本征函数，具有 $(2l + 1) = 3$ 度简并. 后面将指出，通过坐标转动的操作，可以从任一个 p 函数得到其它的两个.

然而，对于某些情况并不能通过对称变换而得到所有的简并本征函数，例如氢原子能量算符的本征函数 $2s$ 和 $2p$ 虽然是属于同一个本征值 E_2 的本征函数，但是却不能用一般的对称操作将 $2s$ 函数变成 $2p$ 函数，这种简并称为偶然简并. 产生偶然简并的原因比较复杂，往往由于某种隐藏的对称性，在此就不去详细讨论了.

2.5.3 系一

如果没有偶然简并，根据群 G 的不可约表示而变换的本征函

数属于相同的能量.

如无偶然简并，$R\in G$; $\hat{P}_R\psi_l^i=\sum_k D^i(R)_{kl}\psi_k^i$，$D^i(R)$ 是不可约表示.

如设 $\hat{H}\psi_l^i=E_l\psi_l^i$，$G$ 为 $\hat{H}$ 所属的群，则

$$\hat{P}_R\hat{H}\hat{P}_R^{-1}=\hat{H},$$

$$\hat{P}_R\hat{H}\hat{P}_R^{-1}(\hat{P}_R\psi_l^i)=E_l\hat{P}_R\psi_l^i,$$

$$\hat{H}(\hat{P}_R\psi_l^i)=E_l\hat{P}_R\psi_l^i=E_l\sum_k D^i(R)_{kl}\psi_k^i. \qquad (2.5\text{-}8)$$

另一方面，

$$\hat{H}(\hat{P}_R\psi_l^i)=\hat{H}\sum_{k'} D^i_{k'l}(R)\psi_{k'}^i$$

$$=\sum_{k'} D^i(R)_{k'l}\hat{H}\psi_{k'}^i$$

$$=\sum_{k'} D^i(R)_{k'l}E_{k'}\psi_{k'}^i. \qquad (2.5\text{-}9)$$

由以上二式可得

$$E_l\sum_k D^i(R)_{kl}\psi_k^i=\sum_{k'} D^i(R)_{k'l}E_{k'}\psi_{k'}^i,$$

两边乘以 ψ_m^{i*} 对整个空间积分，利用本征函数的正交性得

$$E_lD^i(R)_{ml}=D^i(R)_{ml}E_m,$$

$$(E_l-E_m)D^i(R)_{ml}=0. \qquad (2.5\text{-}10)$$

设本征值共有 α 个不同的数值，分别为

$$E_{\mathrm{I}},\ E_{\mathrm{II}},\ \cdots,\ E_\alpha,$$

并且为简单计，设

$$E_1=E_2=\cdots=E_{i_1}=E_{\mathrm{I}},$$

$$E_{i_1+1}=E_{i_1+2}=\cdots=E_{i_1+i_2}=E_{\mathrm{II}},$$

$$\cdots\cdots$$

$$E_{f-i_\alpha+1}\cdots=E_f=E_\alpha,$$

则由 $E_{\mathrm{I}}\neq E_{\mathrm{II}}\neq\cdots\neq E_\alpha$ 以及式(2.5-10)可知，$D^i(R)$ 必须具有如下形式：

$$D^i(R)=\begin{matrix} i_1\text{行}\{ \\ i_2\text{行}\{ \\ \vdots \\ i_a\text{行}\{ \end{matrix}\overset{\overbrace{i_1}\text{列}\quad\overbrace{i_2}\text{列}\quad\overbrace{i_a}\text{列}}{\begin{pmatrix} \blacksquare & & & \\ & \blacksquare & & \\ & & \ddots & \\ & & & \blacksquare \end{pmatrix}},$$

其中空白处的矩阵元 $D^i(R)_{lm}=0$，即

$D^i(R)$ 是可约的，与假设矛盾. 由此得到

$$E_1=E_2=\cdots=E_f\equiv E_i, \tag{2.5-11}$$

即所有依群 G 的不可约表示变换的基矢属于相同的能量.

§ 2.6 矩阵元的计算

如果第 α 个不可约表示的第 n 组第 i 列基矢为 ψ^{α}_{ni}，本节将讨论如何利用群的不可约表示的性质计算在量子力学中常用的矩阵元:

$$\int \psi^{\alpha *}_{ni}\hat{H}\psi^{\alpha'}_{n'j}d\tau\equiv\langle\psi^{\alpha}_{ni}|\hat{H}|\psi^{\alpha'}_{n'j}\rangle. \tag{2.6-1}$$

如 $\hat{H}$ 属于群 G, $R\in G$，则

$$\begin{aligned}\langle\psi^{\alpha}_{ni}|\hat{H}|\psi^{\alpha'}_{n'j}\rangle &= \langle\psi^{\alpha}_{ni}|\hat{H}|\psi^{\alpha'}_{n'j}\rangle=\langle\hat{P}_R\psi^{\alpha}_{ni}|\hat{P}_R\hat{H}\psi^{\alpha'}_{n'j}\rangle\\ &=\langle\hat{P}_R\psi^{\alpha}_{ni}|\hat{H}\hat{P}_R\psi^{\alpha'}_{n'j}\rangle\\ &=\sum_{i'}\sum_{j'}D^{\alpha}(R)^*_{i'i}D^{\alpha'}(R)_{j'j}\langle\psi^{\alpha}_{ni'}|\hat{H}|\psi^{\alpha'}_{n'j'}\rangle.\end{aligned}$$

将上式的两边对所有的群元素求和，并利用不可约表示的正交关系，则

$$\sum_R\langle\psi^{\alpha}_{ni}|\hat{H}|\psi^{\alpha'}_{n'j}\rangle=\sum_{i'j'}\left[\sum_R D^{\alpha}(R)^*_{i'i}D^{\alpha'}(R)_{j'j}\right]\times\langle\psi^{\alpha}_{ni'}|\hat{H}|\psi^{\alpha'}_{n'j'}\rangle,$$

$$g\langle\psi^{\alpha}_{ni}|\hat{H}|\psi^{\alpha'}_{n'j}\rangle=\sum_{i'}\sum_{j'}\frac{g}{d_\alpha}\delta_{\alpha\alpha'}\delta_{ij}\delta_{i'j'}\langle\psi^{\alpha}_{ni'}|\hat{H}|\psi^{\alpha'}_{n'j'}\rangle,$$

即

$$\langle \psi^{\alpha}_{ni} | \hat{H} | \psi^{\alpha'}_{n'j} \rangle$$

$$= \delta_{\alpha\alpha'}\delta_{ij}\left[\frac{1}{d_\alpha} \sum_{i'} \langle \psi^{\alpha}_{ni'} | \hat{H} | \psi^{\alpha'}_{n'i'} \rangle \right]. \qquad (2.6\text{-}2)$$

由上式得到：

(i) 如果 ψ^{α}_{ni} 和 $\psi^{\alpha'}_{n'j}$ 分属群 G 的不同的不可约表示的基矢，$\alpha \neq \alpha'$ 则

$$\langle \psi^{\alpha}_{ni} | \hat{H} | \psi^{\alpha'}_{n'j} \rangle = 0. \qquad (2.6\text{-}3a)$$

(ii) 如果 $\alpha = \alpha'$，但 ψ^{α}_{ni} 和 $\psi^{\alpha}_{n'j}$ 是分属于群 G 的第 α 个不可约表示的不同列的基矢，则仍有

$$\langle \psi^{\alpha}_{ni} | \hat{H} | \psi^{\alpha}_{n'j} \rangle = 0 \quad i \neq j. \qquad (2.6\text{-}3b)$$

(iii) 如果 $\alpha = \alpha'$ $i = j$，则

$$\langle \psi^{\alpha}_{ni} | \hat{H} | \psi^{\alpha}_{n'i} \rangle = \frac{1}{d_\alpha} \sum_{i'} \langle \psi^{\alpha}_{ni'} | \hat{H} | \psi^{\alpha}_{n'i'} \rangle, \qquad (2.6\text{-}3c)$$

与 i 的值无关.

我们也可将上述结果推广到计算跃迁几率和微扰理论中常用的矩阵元

$$\langle \psi^{\alpha}_{ni} | \hat{M}^{\beta}_{k} | \psi^{\alpha'}_{n'j} \rangle.$$

设 $\hat{M}^{\beta}_{k}$ 是一个和第 β 个不可约表示第 k 列基矢有相同变换性质的算符，其定义为 $\hat{P}_R \hat{M}^{\beta}_{k} \hat{P}_R^{-1} = \sum\limits_{k'} D^{\beta}(R)_{k'k} \hat{M}^{\beta}_{k'}$，由于 $\hat{M}^{\beta}_{k}$ 属于 D^{β}，$\psi^{\alpha'}_{n'j}$ 属于 $D^{\alpha'}$，故

$$\begin{aligned}
\hat{P}_R(\hat{M}^{\beta}_{k}\psi^{\alpha'}_{n'j}) &= \hat{P}_R \hat{M}^{\beta}_{k} \hat{P}_R^{-1} \hat{P}_R \psi^{\alpha'}_{n'j} \\
&= \sum_{k'} \sum_{j'} D^{\beta}(R)_{k'k} D^{\alpha'}_{j'j}(R) M^{\beta}_{k'} \psi^{\alpha'}_{n'j'} \\
&= \sum_{k'j'} D^{\beta\alpha'}_{k'j',kj}(R)(\hat{M}^{\beta}_{k'}\psi^{\alpha'}_{n'j'}),
\end{aligned} \qquad (2.6\text{-}4)$$

其中

$$D^{\beta\alpha'}_{k'j',kj}(R) \equiv D^{\beta}_{k'k}(R) D^{\alpha'}_{j'j}(R)$$

是直接乘积 $D^{\beta} \otimes D^{\alpha'}$ 的矩阵元，即 $(\hat{M}^{\beta}_{k}\psi^{\alpha'}_{n'j})$ 依 $D^{\beta} \otimes D^{\alpha'}$ 变换. 可将 $D^{\beta} \otimes D^{\alpha'}$ 简约成

$$D^{\beta} \otimes D^{\alpha'} = \sum a_\gamma D^{\gamma}. \qquad (2.6\text{-}5)$$

由式 (2.6-3a) 的推导过程可知，只有当 $D^{\beta}\otimes D^{\alpha}$ 的分解中含有第 α 个不可约表示时，积分 $\langle\psi_{ni}^{\alpha}|M_k^{\beta}|\psi_{n'i}^{\alpha'}\rangle$ 才可能不等于零. 由于

$$a_{\gamma}=\frac{1}{g}\sum_{R}\chi^{\gamma}(R)^{*}\chi^{\beta}(R)\chi^{\alpha'}(R),$$

这就要求

$$a_{\alpha}=\frac{1}{g}\sum_{R}\chi^{\alpha}(R)^{*}\chi^{\beta}(R)\chi^{\alpha'}(R)\neq 0. \tag{2.6-6}$$

同理可证 $\langle\psi_{ni}^{\alpha}|M_k^{\beta}|\psi_{n'i}^{\alpha'}\rangle$ 依 $D^{\alpha *}\otimes D^{\beta}\otimes D^{\alpha'}$ 变换.

设

$$D^{\alpha *}\otimes D^{\beta}\otimes D^{\alpha'}=\sum a_{\gamma}D^{\gamma}.$$

注意，不变的不可约表示 D^1 (即对所有的 $R\in G$，其特征标$\chi(R)$都为 1 的表示)的简约系数 a_1 为

$$a_1=\frac{1}{g}\sum_{R}\chi^{\alpha}(R)^{*}\chi^{\beta}(R)\chi^{\alpha'}(R), \tag{2.6-7}$$

与式 (2.6-6) 对比可知 a_1 恰为 a_{α}. 因此，我们得到一个重要结论：只有当 $D^{\beta}\otimes D^{\alpha'}$ 的简约中包含 D^{α}，或者是 $D^{\alpha *}\otimes D^{\beta}\otimes D^{\alpha'}$ 的简约中包含不变的不可约表示 D^1 时，矩阵元 $\langle\psi_{ni}^{\alpha}|\hat{M}_k^{\beta}|\psi_{n'i}^{\alpha'}\rangle$ 才有可能不是零.

§ 2.7　简并态的微扰理论

本节将利用上面的结果讨论微扰势对于能级简并度的影响. 设零级近似的薛定谔方程为

$$\hat{H}_0\chi_{nj}^0=E_n^0\chi_{nj}^0 \quad (j=1\cdots f). \tag{2.7-1}$$

设有微扰后的哈密顿量，本征函数与本征值分别为

$$\hat{H}=\hat{H}_0+\lambda\hat{H}_1+\lambda^2\hat{H}_2+\cdots, \tag{2.7-2a}$$

$$\psi_{ni}=\psi_{nj}^0+\lambda\psi_{nj}^{(1)}+\lambda^2\psi_{nj}^{(2)}+\cdots, \tag{2.7-2b}$$

$$E_{nj}=E_n^0+\lambda E_{nj}^{(1)}+\lambda^2E_{nj}^{(2)}\cdots. \tag{2.7-2c}$$

设

$$\psi_{nj}^0=\sum_{l=1}^{f}C_l^{nj}\chi_{nl}^0. \tag{2.7-3}$$

含微扰的薛定谔方程为

$$\hat{H}\psi_{ni} = E_{ni}\psi_{ni}. \tag{2.7-4}$$

将以上各式代入后得

$$\hat{H}_0\psi_{nj}^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_{nj}^{(0)}, \tag{2.7-5a}$$

$$\hat{H}_0\psi_{ni}^{(1)} + \hat{H}_1\psi_{ni}^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_{nj}^{(1)} + E_{nj}^{(1)}\psi_{nj}^{(0)}. \tag{2.7-5b}$$

由上式可得

$$(\hat{H}_1 - E_{nj}^{(1)})\psi_{nj}^{(0)} = (E_n^0 - \hat{H}_0)\psi_{nj}^{(1)}.$$

双方乘以 x_{nk}^{0*} 并对整个空间积分，利用 $\hat{H}_0$ 的厄密性得到

$$\langle x_{nk}^0 | \hat{H}_1 - E_{nj}^{(1)} | \psi_{nj}^0 \rangle = \langle x_{nk}^0 | E_n^0 - \hat{H}_0 | \psi_{nj}^{(1)} \rangle = 0. \tag{2.7-6}$$

将式(2.7-3)代入后可得一组线性方程

$$\sum_{l=1}^{f} \langle x_{nk}^0 | \hat{H}_1 - E_{nj}^{(1)} | x_{nl}^0 \rangle C_l^{nj} = 0. \tag{2.7-7}$$

要 C_l^{nj} 有异于零的解，下述行列式必须为零：

$$Det | \langle x_{nk}^0 | \hat{H}_1 - E_{nj}^{(1)} | x_{nl}^0 \rangle | = 0. \tag{2.7-8}$$

行的指标是 k，列的指标为 l，由此便可解出一级能量修正值 $E_{n1}^{(1)}$，$E_{n2}^{(1)}, \cdots$.

设 x_{nk}^0 与 x_{nl}^0 之间是正交的，行列式可写成

$$Det | (\hat{H}_1)_{kl} - E_{nj}^{(1)}\delta_{kl} | = 0, \tag{2.7-9}$$

常把这个行列式所决定的 $E_{nj}^{(1)}$ 的方程式称为久期方程．下面分两种情形讨论．

(1) $\hat{H}_0$ 及 $\hat{H}_1$ 都属于 G：设 x_{nk}^0 和 x_{nl}^0 随不可约表示 D^n 变换．由 § 2.4 中的定理知 $\hat{H}_1 x_{nl}^0$ 也是属于第 n 个不可约表示第 l 列的基矢，因此 $(\hat{H}_1)_{kl} = (\hat{H}_1)_{kk}\delta_{kl}$．这样，(2.7-9) 中只有对角项存在，因此

$$E_{nj}^{(1)} = (\hat{H}_1)_{kk},$$

$$E_n = E_n^0 + \lambda(\hat{H}_1)_{kk}, \tag{2.7-10}$$

即 E_n 仍是 f 度简并，只是能级移动了 $\lambda(\hat{H}_1)_{kk}$.

(2) $\hat{H}_0$ 属于 G，$\hat{H}_1$ 属于 G_s，G_s 是 G 的子群：对于 G 来说，由 $x_{ni}^0 (i = 1, \cdots, f)$ 可组成不可约表示 D^n 的基矢，但 D^n 对于 G 的子群 G_s 来说却可能是可约的．为了区别起见，我们把原来的 D^n 标

记为 D_G^n，G_s 的不可约表示标记为 $D_{G_s}^r$，将 D_G^n 简约成 $D_{G_s}^r$ 的线性组合($r = 1,2,\cdots,C$)，C 是 G_s 的不同不可约表示的数目，

$$D_G^n(R) = \sum_{r=1}^{C} a_r D_{G_s}^r(R). \qquad (2.7\text{-}11)$$

如 $D_{G_s}^r$ 是 n_r 维的，则

$$f = \sum a_r n_r. \qquad (2.7\text{-}12)$$

计入微扰后，哈密顿 $\hat{H}$ 属于子群 G_s，和 $\hat{H}$ 的本征值相对应的本征函数是 $D_{G_s}^r$ 的基矢，相应的本征值是 n_r 度简并的. 这说明，没有微扰时 f 度简并的能级，在计入微扰后，能级可能分裂，简并度下降.

从上面的讨论可以看出，不必求解薛定谔方程，利用群论就可以讨论微扰对于能级简并度的影响，这种讨论对许多物理问题是很有实际意义的. 正如上面所指出的，至于能级的具体数值，则必须由解薛定谔方程或由实验来确定.

例 设 $\hat{H}_0 = -\dfrac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - eV(r)$，$V(r)$ 是球面对称的势. 如果微扰势 $\hat{V}_1 = -eV'$，V' 具有点群 D_3 的对称性，求微扰势 $\hat{V}_1$ 对 $\hat{H}_0$ 的本征态中 $l = 1$ 的能级简并度的影响.

解 $l = 1$ 的能级是三度简并的，波函数 $Y_{11}R(r)$，$Y_{10}R(r)$ 和 $Y_{1-1}R(r)$ 可组成点群 D_3 的三维表示 $D(R)$. 可以证明，$D(R)$ 可简约成 D_3 的不可约表示如下：

$$D(R) = \Gamma_3 \oplus \Gamma_2,$$

即在微扰势的作用下，三度简并的能级可分裂成一个二度简并的和一个不简并的能级.

证 由于

$$Y_{11} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{i\varphi} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\frac{x+iy}{r},$$

$$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{z}{r},$$

$$Y_{1-1}=\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{-i\varphi}=\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\frac{x-iy}{r},$$

显然这些函数的线性组合为

$$\phi_1=-Y_{11}+Y_{1-1}=\sqrt{\frac{3}{2\pi}}\frac{x}{r},$$

$$\phi_2=i(Y_{11}+Y_{1-1})=\sqrt{\frac{3}{2\pi}}\frac{y}{r},$$

$$\phi_3=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{z}{r},$$

所具有的变换性质与 x, y, z 的变换相同.

根据式(2.3-3),用这三个基矢 ϕ_1,ϕ_2,ϕ_3 得到的表示为

$$D(E)=\begin{pmatrix}1&&\\&1&\\&&1\end{pmatrix},\quad D(A)=\begin{pmatrix}-1&&\\&1&\\&&-1\end{pmatrix},$$

$$D(B)=\begin{pmatrix}\frac{1}{2}&-\frac{\sqrt{3}}{2}&0\\-\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}&0\\0&0&-1\end{pmatrix},$$

$$D(C)=\begin{pmatrix}\frac{1}{2}&\frac{\sqrt{3}}{2}&0\\\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}&0\\0&0&-1\end{pmatrix},\qquad(2.7\text{-}13)$$

$$D(D)=\begin{pmatrix}-\frac{1}{2}&\frac{\sqrt{3}}{2}&0\\-\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}&0\\0&0&1\end{pmatrix},$$

$$D(F)=\begin{pmatrix}-\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0\\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix},$$

$\chi(E)=3,\ \chi(A)=\chi(B)=\chi(C)=-1,$

$\chi(D)=\chi(F)=0.$

设 $D=\sum a_i\Gamma_i$，则由 D_3 不可约表示 Γ_i 的特征标可得

$$a_1=0,\ a_2=1,\ a_3=1,$$

因此

$$D=\Gamma_2\oplus\Gamma_3, \tag{2.7-14}$$

即三度简并的能级在有 D_3 对称的微扰势作用下分裂成对称性为 Γ_2 与 Γ_3 的两个能级.

§ 2.8　轴转动群和完全转动群

2.8.1　轴转动群

前面曾经谈到绕同一根轴转动任何角度的操作组成群，这个群有无限多个操作，任何两个操作都可对易，因此这个群是阿贝尔群. 阿贝尔群具有如下重要性质:

(1) 每个元素自成一类. 由于对任何 $X\in G$,

$$XAX^{-1}=AXX^{-1}=A, \tag{2.8-1}$$

可证明阿贝尔群的每个元素自成一类

(2) 每个不可约表示都是一维的. 不可约表示的维数 l_i 和群阶 g 之间存在关系

$$\sum_{i=1}^{n} l_i^2=g,$$

n 为类的总数，而对阿贝尔群，n 等于群阶 g，因此必须

$$l_i=1\quad i=1,2,\cdots n \tag{2.8-2}$$

即每个不可约表示都是一维的.

很容易求出轴转动群的不可约表示. 如取 z 轴为转动轴，对称操作可表示为

$$C(\varphi_1),C(\varphi_2),\cdots,C(\varphi_n),\cdots.$$

显然

$$C(\varphi_1+\varphi_2)=C(\varphi_1)C(\varphi_2), \tag{2.8-3}$$

相应的表示也应满足类似的关系

$$D(\varphi_1+\varphi_2)=D(\varphi_1)D(\varphi_2). \tag{2.8-4}$$

与操作 $C(\varphi)$ 对应的算符 $\hat{P}_\varphi$ 应满足么正算符的定义

$$\int(\hat{P}_\varphi\psi)^*\hat{P}_\varphi\psi_{d\tau}=\int\psi^*\psi_{d\tau}.$$

但是由表示的定义有

$$\hat{P}_\varphi\psi=D(\varphi)\psi,$$

于是

$$|D(\varphi)|^2=1.$$

可取

$$D(\varphi)=e^{i\alpha\varphi}. \tag{2.8-5}$$

由于 $C(\varphi)$ 必须满足单值条件

$$C(\varphi+2\pi)=C(\varphi),$$

$$e^{i\alpha 2\pi}=1 \quad \alpha=0,\pm1,\pm2,\cdots, \tag{2.8-6}$$

因此常把轴转动群的不可约表示写成

$$D(\varphi)=e^{im\varphi} \quad m=0,\ \pm1,\ \pm2,\pm3\cdots. \tag{2.8-7}$$

正交关系可写成

$$\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}e^{-im'\varphi}e^{im\varphi}d\varphi=\delta_{mm'}, \tag{2.8-8}$$

式中取 $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$ 为归一化常数.

2.8.2 完全转动群

可以证明，绕通过一定点的任意轴转任何角度的转动组成群，这个群称为完全转动群. 本节将介绍这个群的分类及不可约表示

的特征标. 关于这个群的不可约表示基矢的许多性质, 将在下一章再详细讨论.

(1) 通过同一点的任意转动轴转动相同角度的操作同属一类. 令 $R(\alpha,\zeta)$ 代表绕通过 o 点的轴 $\overrightarrow{o\zeta}$ 转 α 角的操作,

$$R(\alpha,\zeta)^{-1}=R(-\alpha,\zeta)$$

为简单起见, 设 $\overrightarrow{o\zeta}$ 在 yz 平面上. 上述转动可通过下述步骤进行:

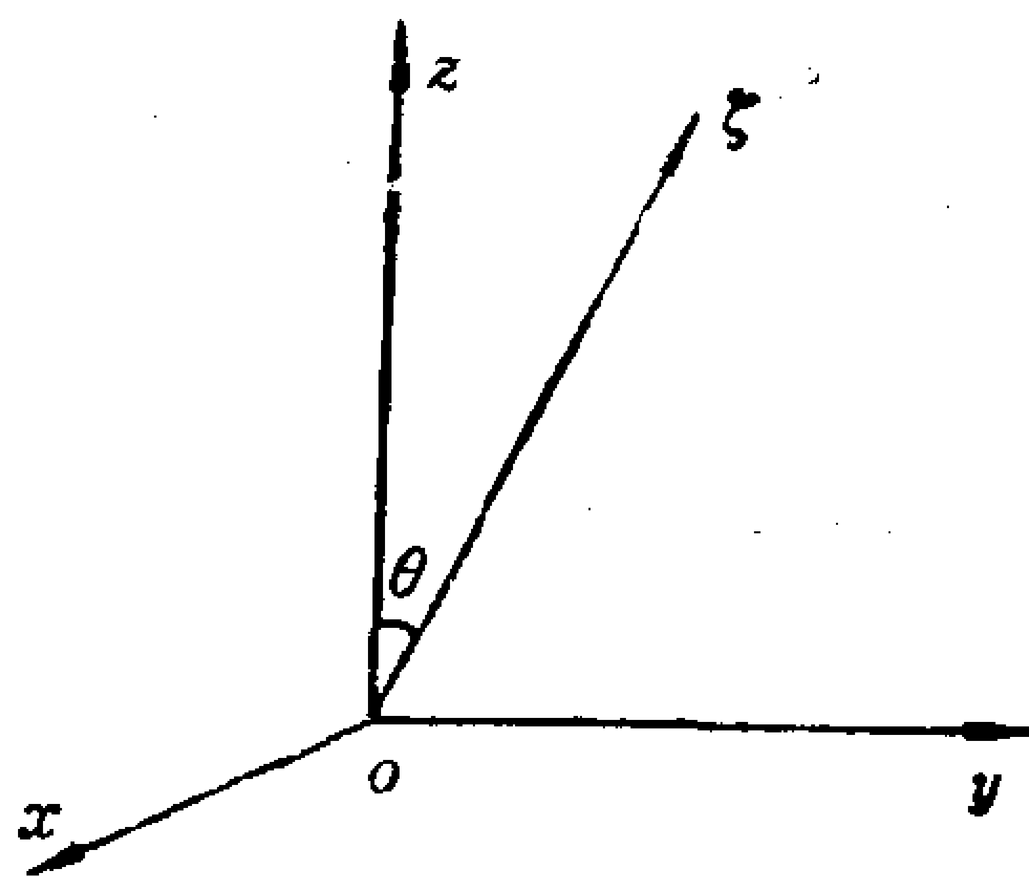


图 2.8-1

(i) 绕 $\overrightarrow{ox}$ 转 θ 角, 使 $\overrightarrow{o\zeta}$ 与 $\overrightarrow{oz}$ 重合, $R(\theta,\boldsymbol{x})$;

(ii) 绕 $\overrightarrow{oz}$ 转 α 角, $R(\alpha,\boldsymbol{z})$;

(iii) 再将 $\overrightarrow{o\zeta}$ 绕 x 轴转 $-\theta$ 角回到原处, $R(-\theta,\boldsymbol{x})$, 故

$$\begin{aligned}R(\alpha,\zeta)&=R(-\theta,\boldsymbol{x})R(\alpha,\boldsymbol{z})R(\theta,\boldsymbol{x})\\&=R(\theta,\boldsymbol{x})^{-1}R(\alpha,\boldsymbol{z})R(\theta,\boldsymbol{x}).\end{aligned}\qquad(2.8\text{-}9)$$

根据类的定义, 从上式知 $R(\alpha,\zeta)$ 与 $R(\alpha,\boldsymbol{z})$ 属同一类. 由于这里 z 轴的选取完全是任意的, 遂得通过同一点的任意转动轴转动相同角度的操作属同一类,它们具有相同的特征标.

(2) 完全转动群不可约表示的基矢. 如果有属球面对称的哈密顿量 $\hat{H}$,

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(r),$$

则在完全转动群作用下 $\hat{H}$ 不变, 即 $\hat{P}_R$ 与 $\hat{H}$ 对易, $\hat{P}_R$ 是完全转动群的操作. 由于 $\hat{P}_R$ 只与角度有关,而在分离变量后, $\hat{H}$ 与角度有关的算符是

$$\hat{u}(\theta,\varphi)=-\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)=\frac{\hat{L}^2}{\hbar^2},\qquad(2.8\text{-}10)$$

$\hat{L}^2$ 是角动量算符. 由于 $\hat{H}$ 和 $\hat{P}_R$ 对易,故得

$$\hat{P}_R\hat{u}=\hat{u}\hat{P}_R,$$

即 $\hat{u}$ 与 $\hat{P}_R$ 有相同的本征函数. $\hat{u}$ 的本征函数为球谐函数 Y_{lm}, 故

$$\hat{u}Y_{lm} = l(l+1)Y_{lm}, \quad l = 0,1,2,\cdots,$$
$$m = -l, -l+1, \cdots, 0, 1, \cdots, l-1, l. \qquad (2.8\text{-}11)$$

对同一个 l，一共有 $(2l+1)$ 个 Y_{lm}. 于是这 $(2l+1)$ 个球谐函数就可作为完全转动群的不可约表示 $D^l(R)$ 的基矢.

(3) 完全转动群不可约表示的特征标. 由于绕通过同一点的任意轴转动同一角度的操作属于同一类，有相同的特征标，因此为简单起见可选与绕 z 轴转动 α 角的操作 $R(\alpha, \boldsymbol{z})$ 对应的不可约表示 D^l 的特征标，只要求出这种 D^l 的特征标 χ^l 也就得到了绕任意轴转相同角度的操作的不可约表示的特征标.

$$R = R(\alpha, \boldsymbol{z}),$$
$$Y_{lm} = \frac{N_{lm}}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} P_l^{|m|}(\cos\theta),$$
$$\hat{P}_R Y_{lm}(\theta,\varphi) = Y_{lm}(\theta, R^{-1}\varphi)$$
$$= Y_{lm}(\theta, \varphi - \alpha) = e^{-im\alpha} Y_{lm},$$
$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots, \pm l,$$

$$D^l(R) = \begin{pmatrix} e^{il\alpha} & & & & & \\ & e^{i(l-1)\alpha} & & & & \\ & & \ddots & & & \\ & & & 1 & & \\ & & & & \ddots & \\ & & & & & e^{-i(l-1)\alpha} \\ & & & & & & e^{-il\alpha} \end{pmatrix}. \qquad (2.8\text{-}12)$$

$D^l(R)$ 的特征标 $\chi^l(R)$ 为

$$\chi^l(R) = \sum_{m=-l}^{l} e^{im\alpha} = e^{-il\alpha} \sum_{k=0}^{2l} (e^{i\alpha})^k$$
$$= e^{-il\alpha} \frac{e^{i(2l+1)\alpha} - 1}{e^{i\alpha} - 1}$$
$$= \left[\sin\left(l + \frac{1}{2}\right)\alpha\right] \Big/ \left[\sin\frac{1}{2}\alpha\right]. \qquad (2.8\text{-}13)$$

应注意，虽然 $D^l[R(\alpha, \boldsymbol{z})]$ 是对角的表示，但并不意味着 $D^l[R(\alpha,$

$\zeta)$]也是对角的，ζ 代表任意轴. 由于对于 z 轴式 (2.8-12)实际上可看成是轴转动群的表示，在此情况下 D^l 简约成 $(2l+1)$ 个一维表示的和.

§ 2.9 完全转动群的不可约表示按点群的简约

完全转动群的不可约表示是 $(2l+1)$ 维的，基矢是 Y_{lm}，它们对点群来说可能是可约的.本节将举例说明 D^l 按照 D_3 群与 O_h 群等的简约. 这一方法也可推广到其它的点群，对于研究在晶体场中离子谱项的分裂来说这是很重要的.

2.9.1 D^l 按 D_3 群的简约

首先列出点群 D_3 的各类操作的特征标 $\chi^l(R)$ 的数值.

操作 E， 相当于 $\alpha=2\pi$，$\chi^l(2\pi)=2l+1$. (2.9-1a)

操作 (A,B,C)，相当于 $\alpha=\pi$，

$$\chi^l(\pi)=\sin\left(\frac{\pi}{2}+l\pi\right)=\begin{cases}-1, & l\text{ 为奇数},\\ +1, & l\text{ 为偶数}.\end{cases} \quad (2.9\text{-}1b)$$

操作 (D,F)，相当于 $\alpha=\pm\frac{2}{3}\pi$，

$$\chi^l\left(\pm\frac{2}{3}\pi\right)=\frac{\sin\left(\pm\frac{2\pi l}{3}\pm\frac{\pi}{3}\right)}{\sin\left(\pm\frac{\pi}{3}\right)}$$

$$=\begin{cases}1, & l=3m,\\ 0, & l=3m+1,\\ -1, & l=3m-1.\end{cases} \quad (2.9\text{-}1c)$$

因此可得到表 2.9-1,表中采用了两种常用的不可约表示的名称.

在未讨论 D^l 对点群 O_h 的简约之前，先要介绍有反演中心的点群的特征标. 现以简单的 C_{2i} 为例，由于 $C_{2i}=C_2\otimes C_i$，C_{2i} 有四个不可约表示，有两个是偶表示，其中 R 与 R_i 有相同的特征

表 2.9-1　完全转动群按点群 D_3 的简约

表示 D^l 中与 D_3 相对应的类的特征标 $\chi^l(R)$				D^l 的简约	
l	E	(D,F)	(A,B,C)		
0	1	1	1	Γ_1	a_1
1	3	0	-1	$\Gamma_2\oplus\Gamma_3$	$a_2\oplus e$
2	5	-1	1	$\Gamma_1\oplus 2\Gamma_3$	$a_1\oplus 2e$
3	7	1	-1	$\Gamma_1\oplus 2\Gamma_2\oplus 2\Gamma_3$	$a_1\oplus 2a_2\oplus 2e$
4	9	0	1	$2\Gamma_1\oplus\Gamma_2\oplus 3\Gamma_3$	$2a_1\oplus a_2\oplus 3e$
5	11	-1	-1	$\Gamma_1\oplus 2\Gamma_2\oplus 4\Gamma_3$	$a_1\oplus 2a_2\oplus 4e$
6	13	1	1	$3\Gamma_1\oplus 2\Gamma_2\oplus 4\Gamma_3$	$3a_1\oplus 2a_2\oplus 4e$

标，R 代表 C_2 中的两个元素，R_i 则为 R 与反演 i 的乘积；另外两个是奇表示，其中 R 与 R_i 的特征标相差一个符号. 由于对称操作 i 是使 (x, y, z) 变成 $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$，在球面坐标中相当于把 θ 变成 $(\pi-\theta)$，把 φ 变成 $(\pi+\varphi)$，

$$i^{-1}(\theta,\varphi)=[(\pi-\theta),\varphi-\pi].$$

由于 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ 与 θ 的关系都是以 $\cos\theta$ 的形式出现，故

$$\hat{P}_i Y_{lm}(\theta,\varphi)=Y_{lm}[i^{-1}(\theta\varphi)]$$
$$=Y_{lm}[\cos(\pi-\theta),(\varphi-\pi)]. \qquad (2.9\text{-}2)$$

可以证明，当 l 是偶数时，$\hat{P}_i Y_{lm}=Y_{lm}$；当 l 是奇数时，$\hat{P}_i Y_{lm}=-Y_{lm}$. 这是因为 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ 与 θ，φ 有关的部分分别为因子 $l^{im\varphi}$ 与 $P_l^{|m|}(\cos\theta)$，在 $\hat{P}_i$ 作用下，对 φ 有关的部分，如 $|m|$ 为奇数，结果产生系数 $e^{-im\pi}=-1$，否则如 $|m|$ 为偶数，则由于 $e^{-im\varphi}=1$ 而不变；至于和 θ 有关的 $P_l^{|m|}(\cos\theta)$，则当 θ 变成 $(\pi-\theta)$ 时，其奇偶性取决于 $l-|m|$ 的奇偶性. 因此 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ 在 $\hat{P}_i$ 作用下具有和 l 相同的宇称.

2.9.2　D^l 按点群 O_h 的简约

和前面相同，首先列出对应于 O_h 的十个类的 $\chi^l(R)$ 的值，如表 2.9-2 所示.

根据上述结果，我们在表 2.9-3 中列出了 D^l 按照 O 群及 O_h

表 2.9-2

类	$\chi^l(R)$
(1) E	$2l+1$
(2) 绕立方轴转 180° 的操作 C_4^2 ($3C_2$)	$\chi^l(\pi)=\dfrac{\sin\left(l+\frac{1}{2}\right)\pi}{\sin\frac{\pi}{2}}=\cos(l\pi)=(-1)^l$
(3) 绕立方轴转 90° ($6C_4$)	$\chi^l\left(\frac{\pi}{2}\right)=\dfrac{\sin\left(\frac{l}{2}\pi+\frac{\pi}{4}\right)}{\sin\frac{\pi}{4}}=\begin{cases}\sin\left(\frac{l}{2}\pi\right), & l\text{ 为奇数}\\ \cos\left(\frac{l}{2}\pi\right), & l\text{ 为偶数}\end{cases}$
(4) 绕通过立方对边中心的轴转 180° ($6C_2'$)	$\chi^l(\pi)=(-1)^l$
(5) 绕立方对角线转 $\pm\frac{2\pi}{3}$ ($8C_3$)	$\chi^l\left(\pm\frac{2\pi}{3}\right)=\dfrac{\sin\left(\frac{2\pi l}{3}+\frac{\pi}{3}\right)}{\sin\frac{\pi}{3}}=\begin{cases}1, & l=3m\\ 0, & l=3m+1\\ -1, & l=3m-1\end{cases}$
iR	$\chi^l(iR)=\begin{cases}\chi^l(R), & l\text{ 为偶数}\\ -\chi^l(R), & l\text{ 为奇数}\end{cases}$ R 是 O 群中的任何操作

表 2.9-3　完全转动群按点群 O 及 O_h 的简约

	l	与各类操作相应的特征标 $\chi^l(R)$ E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_2'$	$6C_4$	D^l 按 O 群的简约	
s	0	1	1	1	1	1	Γ_1	a_1
p	1	3	0	−1	−1	1	Γ_{15}	t_1
d	2	5	−1	1	1	−1	$\Gamma_{12}\oplus\Gamma_{25}$	$e\oplus t_2$
f	3	7	1	−1	−1	−1	$\Gamma_2\oplus\Gamma_{15}\oplus\Gamma_{25}$	$a_2\oplus t_1\oplus t_2$
g	4	9	0	1	1	1	$\Gamma_1\oplus\Gamma_{12}\oplus\Gamma_{15}\oplus\Gamma_{25}$	$a_1\oplus e\oplus t_1\oplus t_2$
h	5	11	−1	−1	−1	1	$\Gamma_{12}\oplus 2\Gamma_{15}\oplus\Gamma_{25}$	$e\oplus 2t_1\oplus t_2$
i	6	13	1	1	1	−1	$\Gamma_1\oplus\Gamma_2\oplus\Gamma_{12}\oplus\Gamma_{15}\oplus 2\Gamma_{25}$	$a_1\oplus a_2\oplus e\oplus t_1\oplus 2t_2$

l		D^l 按 O_h 群的简约	
0	$\chi(R)=\chi(iR)$	Γ_1	a_{1g}
1	$\chi(R)=-\chi(iR)$	Γ_{15}	t_{1u}
2	$\chi(R)=\chi(iR)$	$\Gamma_{12}\oplus\Gamma_{25}'$	$e_g\oplus t_{2g}$
3	$\chi(R)=-\chi(iR)$	$\Gamma_2'\oplus\Gamma_{15}\oplus\Gamma_{25}$	$a_{2u}\oplus t_{1u}\oplus t_{2u}$
4	$\chi(R)=\chi(iR)$	$\Gamma_1\oplus\Gamma_{12}\oplus\Gamma_{15}'\oplus\Gamma_{25}'$	$a_{1g}\oplus e_g\oplus t_{1g}\oplus t_{2g}$
5	$\chi(R)=-\chi(iR)$	$\Gamma_{12}'\oplus 2\Gamma_{15}\oplus\Gamma_{25}$	$e_u\oplus 2t_{1u}\oplus t_{2u}$
6	$\chi(R)=\chi(iR)$	$\Gamma_1\oplus\Gamma_2\oplus\Gamma_{12}\oplus\Gamma_{15}'\oplus 2\Gamma_{25}$	$a_{1g}\oplus a_{2g}\oplus e_g\oplus t_{1g}\oplus 2t_{2g}$

群的简约．现在如把原子或离子放在具有 O 群对称的场中，则根据上表就可利用群论讨论不同能态简并的分裂．

在大多数晶体中，如果放入一个离子，周围势场往往会偏离原晶体的对称性．设对于某种晶体，可把这种晶体场看成具有 O 群对称的场与具有 D_3 群对称场的迭加，D_3 是 O 的子群，我们可将相对应的操作的特征标表抄录如下：

		E	$2C_3(D,F)$	$3C_2(ABC)$
D_3 群不可约表示	a_1	1	1	1
	a_2	1	1	-1
	e	2	-1	0
O 群不可约表示	a_1	1	1	1
	a_2	1	1	-1
	e	2	-1	0
	t_1	3	0	-1
	t_2	3	0	1

利用简约原理，可将 O 群简约成 D_3 的不可约表示，

$$t_1 = e \oplus a_2,$$

$$t_2 = e \oplus a_1.$$

因此我们利用群论可求出把离子放入具有点群 O 及 D_3 对称的晶体场中后能级分裂的情况，如图 2.9-1 所示．

从上面得知，当原子或离子所在的环境的对称性发生变化后，利用群论可以讨论能级简并度减少的可能情况，但分裂后能级的数值，则仍必须求解薛定谔方程才能得到．由图 (2.9-1) 也可看出，p 态电子的简并度在具有点群 O 的对称性的势场中并不会减少．但是，如有两个在不同能级的 p 电子，例如一个 $2p$ 和一个 $3p$，其波函数为 $\phi(2p)\phi(3p)$，则在完全转动群操作作用下依 $D^1 \otimes D^1$ 而变换．下面给出与 O 群各类操作相对应的特征标．

O	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_2'$	$6C_4$
$D^1 \otimes D^1$	9	0	1	1	1

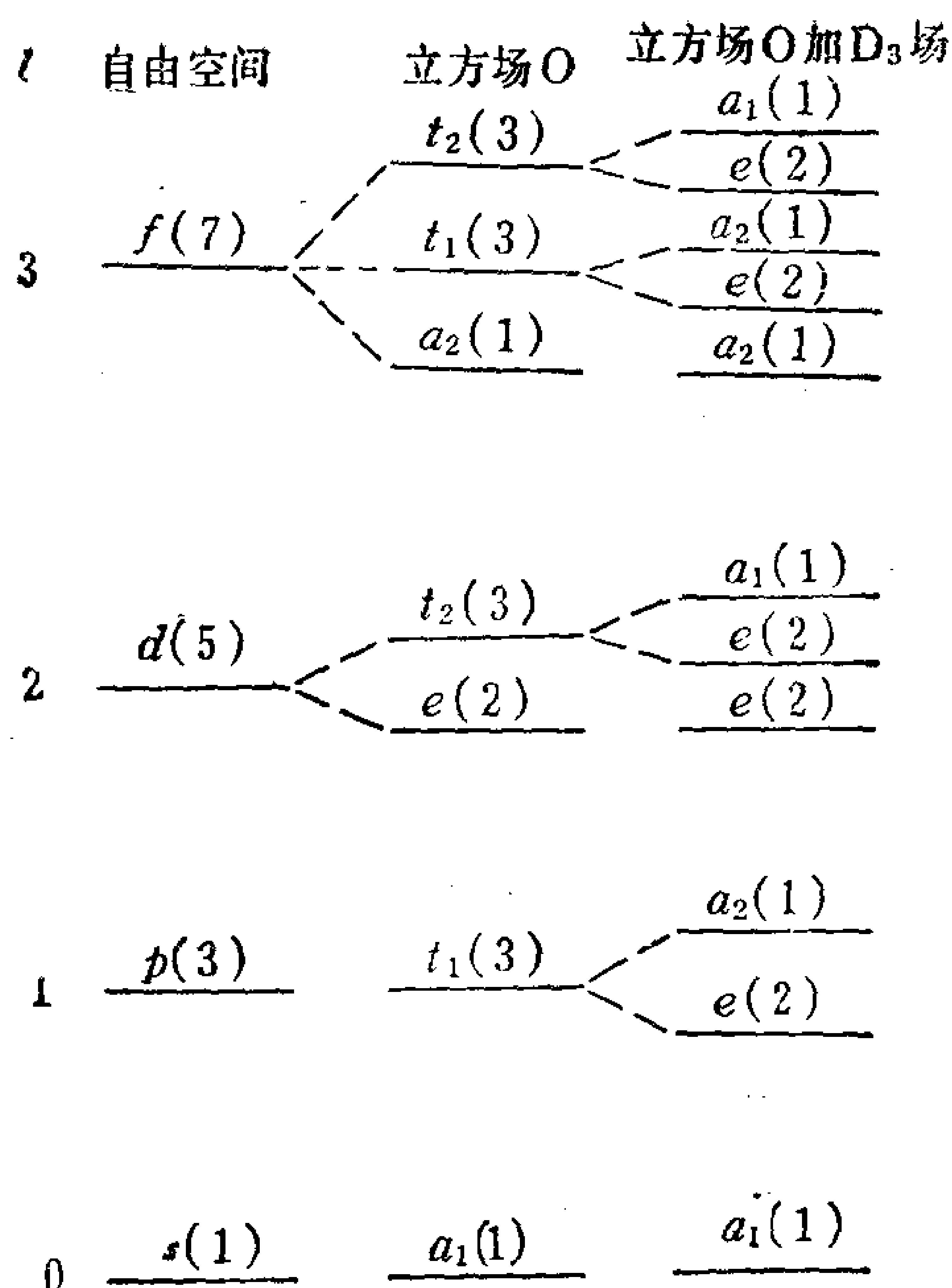


图 2.9-1

通过O群的特征标表，不难证明

$$D^1 \otimes D^1 = a_1 \oplus e \oplus t_1 \oplus t_2. \tag{2.9-3}$$

因此，如有两个在不同能级的p电子，在具有点群O的对称性的势场中可能分裂成一个一度，一个二度和两个三度简并的能级.

应该指出，在以上讨论中没有计入电子的自旋以及电子的全同性，因此如果要对多电子问题做更详细的讨论，必须考虑包含有自旋算符的哈密顿量，以及排列群(或置换群)对本征矢的影响，这些讨论将放在以后进行. 在本章中我们仅限于利用前面所学的理论，分析一些量子力学与量子化学中通常遇到的一些比较简单的问题，做为群论在量子力学中的应用的一种入门.

2.9.3 D^l 按 T_d 群的简约

用和上面相同的方法可以证明

$$
\left.\begin{aligned}
D^0 &= \Gamma_1 = a_1, \\
D^1 &= \Gamma_{15} = t_2, \\
D^2 &= \Gamma_{12} \oplus \Gamma_{15} = e \oplus t_2, \\
D^3 &= \Gamma_1 \oplus \Gamma_{15} \oplus \Gamma_{25} = a_1 \oplus t_1 \oplus t_2, \\
D^4 &= \Gamma_1 \oplus \Gamma_{12} \oplus \Gamma_{15} \oplus \Gamma_{25} = a_1 \oplus e \oplus t_1 \oplus t_2, \\
D^5 &= \Gamma_{12} \oplus 2\Gamma_{15} \oplus \Gamma_{25} = e \oplus t_1 \oplus 2t_2, \\
D^6 &= \Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \Gamma_{12} \oplus 2\Gamma_{15} \oplus \Gamma_{25} = a_1 \oplus a_2 \oplus e \oplus t_1 \oplus 2t_2.
\end{aligned}\right\} \quad (2.9\text{-}4)
$$

2.9.4 D^l 按照 D_{4h} 群的简约

$$
\left.\begin{aligned}
D^0 &= M_1 = a_{1g}, \\
D^1 &= M_2' + M_5' = a_{2u} + e_u, \\
D^2 &= M_1 + M_3 + M_4 + M_5 = a_{1g} + b_{1g} + b_{2g} + e_g, \\
D^3 &= M_2' + M_3' + M_4' + 2M_5' = a_{2u} + b_{1u} + b_{2u} + 2e_u, \\
D^4 &= 2M_1 + M_2 + M_3 + M_4 + 2M_5 = 2a_{1g} + a_{2g} + b_{1g} \\
&\quad + b_{2g} + 2e_g, \\
D^5 &= M_1' + 2M_2' + M_3' + M_4' + 3M_5' = a_{1u} + 2a_{2u} + b_{1u} \\
&\quad + b_{2u} + 3e_u, \\
D^6 &= 2M_1 + M_2 + 2M_3 + 2M_4 + 3M_5 = 2a_{1g} + a_{2g} \\
&\quad + 2b_{1g} + 2b_{2g} + 3e_g.
\end{aligned}\right\} \quad (2.9\text{-}5)
$$

§ 2.10 杂化轨道的组合

大多数分子都是由一些原子根据某种化学键结合成具有一定对称性的结构，有的化学键是饱和的，也有非饱和的．例如，熟知的甲烷 CH_4 就是由碳原子和四个氢原子组成饱和的共价键而形成的，这四个键的方向指向正四面体的四个顶角．如取 xyz 轴沿立方体的三个互相垂直的边，四面体的中心在立方体的中心，则这四个键将指向[111]，[$\bar{1}1\bar{1}$]，[$1\bar{1}\bar{1}$]，[$\bar{1}\bar{1}1$]等四个方向，如(图 2.10-1)所示．这个分子具有点群 T_d 的对称性．本节将介绍如何利用完全转动群的基矢组合成具有一定方向的键函数．显然，这些函数

在 T_d 的对称操作作用下将从某一个变成四个中的另外一个.

令 $\boldsymbol{r}_1$ 代表沿[111]方向的键，$\boldsymbol{r}_2$ 代表沿[$\bar{1}1\bar{1}$]方向的键，$\boldsymbol{r}_3$ 代表沿[$1\bar{1}\bar{1}$]方向的键，$\boldsymbol{r}_4$ 代表沿[$\bar{1}\bar{1}1$] 方向的键. 组成键函数的步骤如下:

(1) 先以 $\boldsymbol{r}_1$，$\boldsymbol{r}_2$，$\boldsymbol{r}_3$，$\boldsymbol{r}_4$ 为基矢，找出 T_d 的表示 D_{Td} 的特征标. 由于 T_d 群有五类，只需在五类中各取一个元素来求由四个基矢组成的 D_{Td} 就可定出特征标. 显然

$$D_{Td}(E)=\begin{pmatrix}1&&&\\&1&&\\&&1&\\&&&1\end{pmatrix},\quad \chi(E)=4. \quad (2.10\text{-}1)$$

$$\begin{aligned}\hat{P}_{\delta_{2x}}\boldsymbol{r}_1&=\delta_{2x}^{-1}\boldsymbol{r}_1=\boldsymbol{r}_3,\\ \hat{P}_{\delta_{2x}}\boldsymbol{r}_2&=\delta_{2x}^{-1}\boldsymbol{r}_2=\boldsymbol{r}_4,\\ \hat{P}_{\delta_{2x}}\boldsymbol{r}_3&=\delta_{2x}^{-1}\boldsymbol{r}_3=\boldsymbol{r}_1,\\ \hat{P}_{\delta_{2x}}\boldsymbol{r}_4&=\delta_{2x}^{-1}\boldsymbol{r}_4=\boldsymbol{r}_2.\end{aligned}$$

$$D_{Td}(\delta_{2x})=\begin{pmatrix}0&0&1&0\\0&0&0&1\\1&0&0&0\\0&1&0&0\end{pmatrix},\quad \chi(C_2)=0. \quad (2.10\text{-}2)$$

同理可得

$$D_{Td}(\delta_{3xyz})=\begin{pmatrix}1&0&0&0\\0&0&0&1\\0&1&0&0\\0&0&1&0\end{pmatrix},\quad \chi(C_3)=1, \quad (2.10\text{-}3)$$

$$D_{Td}(\sigma_{4x})=\begin{pmatrix}0&1&0&0\\0&0&1&0\\0&0&0&1\\1&0&0&0\end{pmatrix},\quad \chi(S_4)=0, \quad (2.10\text{-}4)$$

$$D_{Td}(iC_2)=\begin{pmatrix}0&0&0&1\\0&1&0&0\\0&0&1&0\\1&0&0&0\end{pmatrix},\quad \chi(\sigma_d)=2. \qquad (2.10\text{-}5)$$

(2) 利用 T_d 的特征标，将 D_{Td} 简约成 T_d 的不可约表示．由上得，用 $\boldsymbol{r}_1$，$\boldsymbol{r}_2$，$\boldsymbol{r}_3$，$\boldsymbol{r}_4$ 为基矢时 T_d 群的表示 D_{Td} 的特征标表可列为

E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$
4	1	0	2	0

利用 T_d 的特征标表(见表 1.13-5)可以得到

$$D_{Td}=a_1\oplus t_2. \qquad (2.10\text{-}6)$$

这意味着只有选具有 a_1 对称及 t_2 对称的原子轨道函数才能组成四面体键．根据上节的讨论，可用$l=1$，及 $l=2$ 的函数组成 t_2 的基矢，用 $l=0$ 的 s 函数组成 a_1 的基矢． 因此可用一个 s 函数和 3 个 p 函数，或是一个 s 函数和 3 个 d 函数组成四面体的键函数，常把这种轨道函数称为 sp^3，或 sd^3 杂化．孤立的碳原子有 6 个电子，组态是 $1s^2$, $2s^2$, $2p^2$．但是，当与四个氢原子形成共价键后，价电子必须采用 $2s2p^3$ 的杂化，才能形成如图(2.10-1)所示的四面体键，可用 ϕ_{111}，$\phi_{1\bar{1}\bar{1}}$，$\phi_{\bar{1}1\bar{1}}$，$\phi_{\bar{1}\bar{1}1}$ 分别代表由sp^3杂化组成的四个键函数，下面我们就介绍如何由 s 函数和 p 函数组成键函数．

(3) 为方便起见，令

$$\phi_1=\phi_{111},\quad \phi_2=\phi_{\bar{1}1\bar{1}},\quad \phi_3=\phi_{1\bar{1}\bar{1}},\quad \phi_4=\phi_{\bar{1}\bar{1}1}.$$

设

$$\left.\begin{aligned}\phi_1&=a_1s+b_1p_x+c_1p_y+d_1p_z,\\ \phi_2&=a_2s+b_2p_x+c_2p_y+d_2p_z,\\ \phi_3&=a_3s+b_3p_x+c_3p_y+d_3p_z,\\ \phi_4&=a_4s+b_4p_x+c_4p_y+d_4p_z.\end{aligned}\right\}\qquad (2.10\text{-}7)$$

可根据下述三个定则来组成键函数，即系数 a_i，b_i，c_i，d_i 等必

须满足下列三条要求：

(i) 当用 T_d 的对称操作作用在任一个 ϕ_i 时，将变换成另外一个键函数 $\phi_j(j=i$，或 $j\neq i)$；

(ii) ϕ_i 必须是归一化的，如 s, p_x, p_y, p_z 分别已是归一化的函数，则要求

$$a_i^2+b_i^2+c_i^2+d_i^2=1; \tag{2.10-8}$$

(iii) ϕ_i 与 ϕ_j 之间必须是正交的，由于 s, p_x, p_y, p_z 诸函数彼此是正交的，应满足

$$a_ia_j+b_ib_j+c_ic_j+d_id_j=0, \ (i\neq j). \tag{2.10-9}$$

根据以上定则可得到四面体键函数为

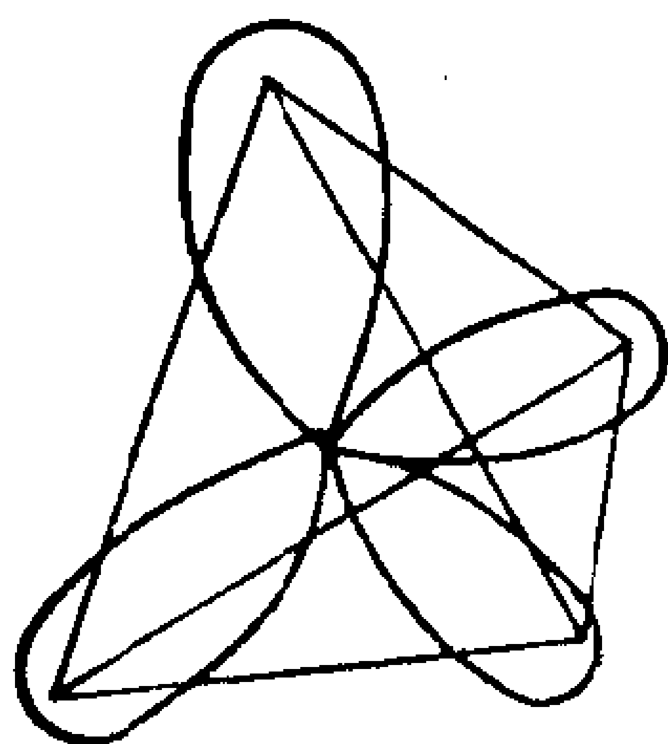


图 2.10-1 四面体键

$$\left.\begin{aligned}\phi_{111}&=a(s+p_x+p_y+p_z),\\ \phi_{\bar{1}1\bar{1}}&=a(s-p_x+p_y-p_z),\\ \phi_{1\bar{1}\bar{1}}&=a(s+p_x-p_y-p_z),\\ \phi_{\bar{1}\bar{1}1}&=a(s-p_x-p_y+p_z).\end{aligned}\right\} \tag{2.10-10}$$

这四个函数组成 T_d 的可约表示 D_{T_d} 的基矢，a 由归一化条件决定. 如果撇开轨道函数中 r 的相关性，对半径为1的球面积分所得到的归一化的 s 与 p 函数为

$$\left.\begin{aligned}s&=\frac{1}{\sqrt{4\pi}},\\ p_x&=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\cos\varphi,\\ p_y&=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\sin\varphi,\\ p_z&=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta,\end{aligned}\right\} \tag{2.10-11}$$

则归一化常数 a 为 $\frac{1}{2}$. 常把这种键称为 σ 键，因为在包含键轴的平面中并不包含有波函数节点的面. 相反，如果包含键的平面中有波函数的节点，则这种键称为 π 键，如图(2.10-2)所示. 常用垂直

于节点平面的矢量来代表 π 键，如图 2.10-3 所示。

下面我们再以图 2.10-3 所示的具有 D_{3h} 对称的 AB_3 分子为例来说明，用上面介绍的方法如何组成 σ 键与 π 键的键函数。D_{3h} 共有 6 类，对于 σ 键，我们可得 6 类的表示如下：

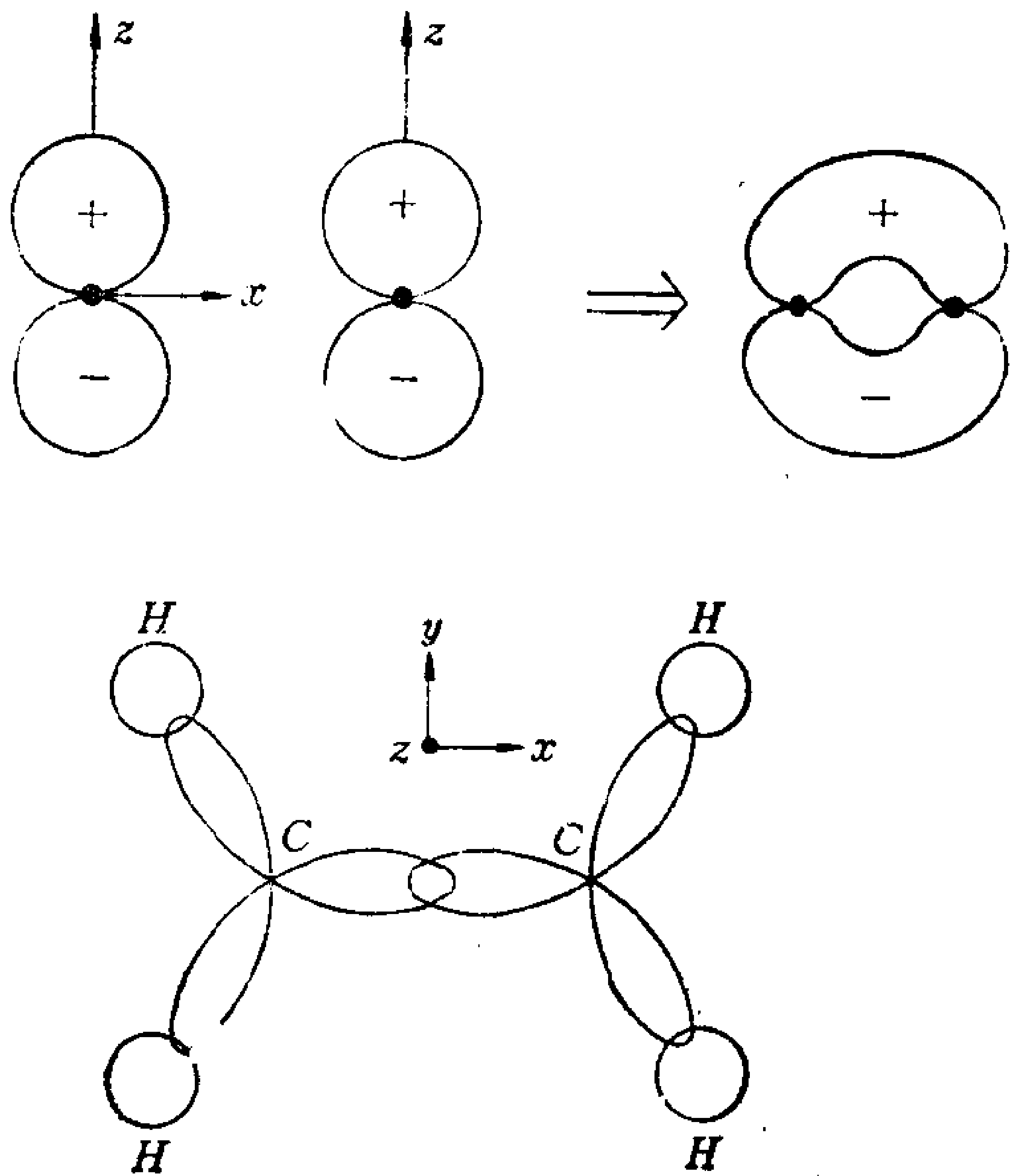


图 2.10-2 σ 键和 π 键

(a) 两个 p_z 轨道形成 π 键；
(b) C_2H_4 分子中的杂化 σ 键.

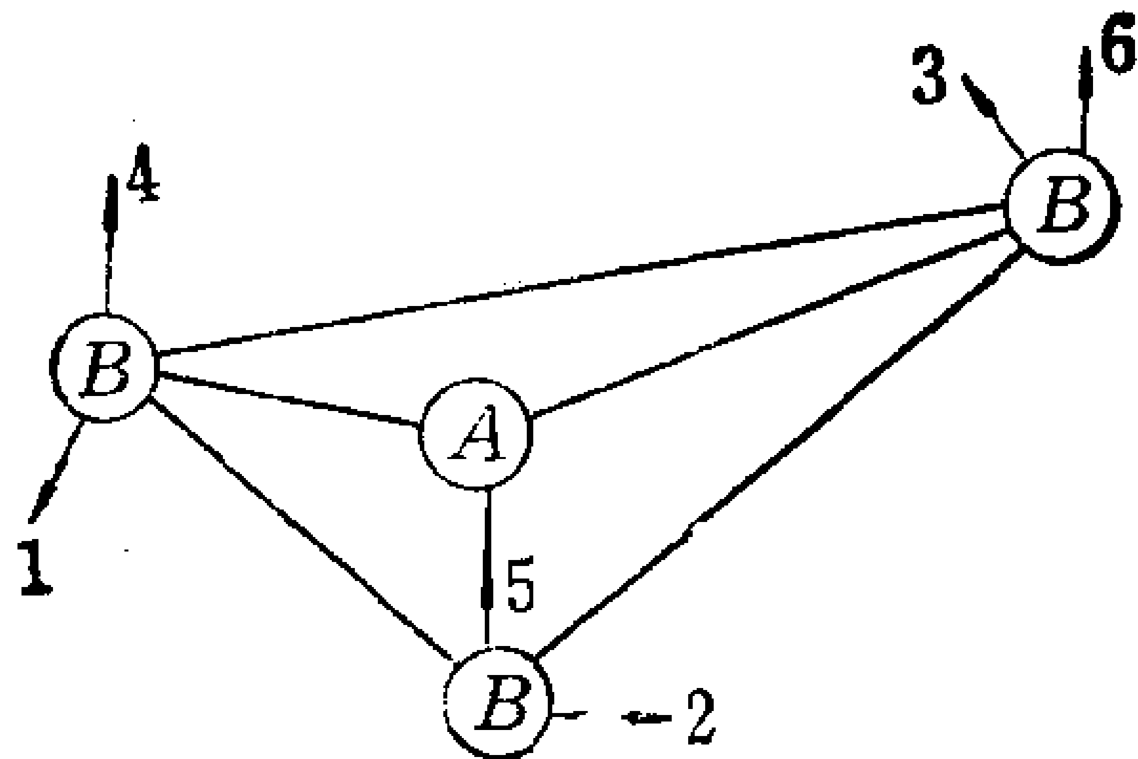


图 2.10-3 AB_3 型分子，同时标出 π 键

$$
\left.\begin{aligned}
D(E) &= \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{pmatrix} \quad \chi(E) = 3, \\
D_\sigma(c_3) &= \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \chi(c_3) = 0, \\
D_\sigma(c_2') &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \chi(c_2') = 1, \\
D_\sigma(\sigma_h) &= \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{pmatrix} \quad \chi(\sigma_h) = 3, \\
D_\sigma(s_3) &= \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \chi(s_3) = 0, \\
D_\sigma(\sigma_v) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \chi(\sigma_v) = 1.
\end{aligned}\right\} \tag{2.10-12}
$$

从图(2.10-3)中可以看出，一共有 6 个 π 键，其中 4,5,6 垂直于 xy 平面，而 1, 2, 3 则在 xy 面上. 可把前者称为 $\pi_\perp$，而把后者称为 $\pi_{||}$. 可以证明

$$
\left.\begin{aligned}
&\chi\pi_\perp(E) = 3,\ \chi\pi_\perp(c_3) = 0, \\
&\chi\pi_\perp(c_2') = -1,\ \chi\pi_\perp(\sigma_h) = -3, \\
&\chi\pi_\perp(s_3) = 0,\ \chi\pi_\perp(\sigma_v) = 1; \\
&\chi\pi_{||}(E) = 3,\ \chi\pi_{||}(c_3) = 0, \\
&\chi\pi_{||}(c_2') = -1,\ \chi\pi_{||}(\sigma_h) = 3, \\
&\chi\pi_{||}(s_3) = 0,\ \chi\pi_{||}(\sigma_v) = -1.
\end{aligned}\right\} \tag{2.10-13}
$$

可将 D_{3h} 的特征标表(见表 1.13-5)连同上述结果列于表 2.10-1，

表 2.10-1

	E	$2C_3$	$3C_2'$	σ_h	$2s_3$	$3\sigma v$
A_1'	1	1	1	1	1	1
A_2'	1	1	−1	1	1	−1
E'	2	−1	0	2	−1	0
A_1''	1	1	1	−1	−1	−1
A_2''	1	1	−1	−1	−1	1
E''	2	−1	0	−2	1	0
$D\sigma$	3	0	1	3	0	1
$D\pi_\perp$	3	0	−1	−3	0	1
$D\pi_{\|\|}$	3	0	−1	3	0	−1

通过简约得到

$$\left.\begin{aligned} D_\sigma &= A_1' \oplus E', \\ D\pi_\perp &= A_2'' \oplus E'', \\ D\pi_{\|\|} &= A_2' \oplus E'. \end{aligned}\right\} \tag{2.10-14}$$

如果只用 s,p,d 函数来组成这些键，可以证明三个 σ 键是由 sp^2 杂化组成的，键函数可表示为

$$\left.\begin{aligned} \phi_1 &= \sqrt{\frac{1}{3}}s + \sqrt{\frac{2}{3}}p_x, \\ \phi_2 &= \sqrt{\frac{1}{3}}s - \sqrt{\frac{1}{6}}p_x + \sqrt{\frac{1}{2}}p_y \\ \phi_3 &= \sqrt{\frac{1}{3}}s - \sqrt{\frac{1}{6}}p_x - \sqrt{\frac{1}{2}}p_y \end{aligned}\right\}. \tag{2.10-15}$$

三个 $\pi_\perp$ 键则由 pd^2 杂化而组成，键函数为

$$\left.\begin{aligned} \phi_1 &= \sqrt{\frac{1}{3}}p_z + \sqrt{\frac{2}{3}}d_{xz}, \\ \phi_2 &= \sqrt{\frac{1}{3}}p_z - \sqrt{\frac{1}{6}}d_{xz} + \sqrt{\frac{1}{2}}d_{yz}, \\ \phi_3 &= \sqrt{\frac{1}{3}}p_z - \sqrt{\frac{1}{6}}d_{xz} - \sqrt{\frac{1}{2}}d_{yz}, \end{aligned}\right\} \tag{2.10-16}$$

式中

$$
\left.\begin{aligned}
d_{xz} &= \sqrt{\frac{15}{4\pi}}\,(\sin\theta\cos\theta\cos\varphi),\\
d_{yz} &= \sqrt{\frac{15}{4\pi}}\,(\sin\theta\cos\theta\sin\varphi),\\
d_{xy} &= \sqrt{\frac{15}{16\pi}}\,(\sin^2\theta\sin 2\varphi),\\
d_{x^2-y^2} &= \sqrt{\frac{15}{16\pi}}\,(\sin\theta\cos 2\varphi),\\
d_{z^2} &= d_{2z^2-x^2-y^2} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}}\,(3\cos^2\theta-1).
\end{aligned}\right\}. \quad (2.10\text{-}17)
$$

至于 $\pi_{||}$ 键，由于 s，p，d 函数只能作为 E' 的基矢，而不能组成表示 A_2'，因此 $\pi_{||}$ 键是较弱的键. 在上述讨论中，我们感兴趣的只是键的方向，因此没有在讨论中引入与矢径有关的波函数 $R_{nl}(r)$，但如果要计算能级，显然不能把 $R_{nl}(r)$ 略去.

§2.11 分子轨道 (MO) 理论

上节所介绍的键函数，使每个价键与两个原子相联系. 在处理分子问题时常采用的另一个出发点，是设想每个分子轨道延伸在整个分子范围，尽管并不排除有可能有某几个分子轨道在分子的某些部分有较大的值. 如果设某分子的波函数是由 $\phi_1, \phi_2, \cdots$，ϕ_n 组合而成，则可将整个分子的波函数写成

$$\Psi = \Sigma a_n \phi_n. \quad (2.11\text{-}1)$$

代入薛定谔方程 $\hat{H}\Psi = E\Psi$ 得到

$$\Sigma a_n \hat{H}\phi_n = E\Sigma a_n\phi_n.$$

两边乘以 ϕ_i^*，对整个空间积分得

$$\Sigma a_n\left[\int \phi_i^*\hat{H}\phi_n d\tau - E\int \phi_i^*\phi_n d\tau\right] = 0. \quad (2.11\text{-}2)$$

令

$$H_{ij} = \int \psi_i^* \hat{H} \psi_j d\tau, \tag{2.11-3}$$

$$S_{ij} = \int \psi_i^* \psi_j d\tau, \tag{2.11-4}$$

要(2.11-2)中的 a_n 有异于零的解，其系数行列式必须为零，即

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \cdots H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \cdots\cdots \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} \quad H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0, \tag{2.11-5}$$

求解此式即可求出 E 的 n 个解. 显然，这是求解分子问题的一种近似方法；利用薛定谔方程的对称性及群论的方法，可简化久期方程的求解过程.

如果所选的 $\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_n$ 组成正一系

$$\int \psi_i^* \psi_j d\tau = \delta_{ij},$$

则(2.11-5)可简化成

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} & H_{13} & \cdots & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22} - E & H_{23} & \cdots & H_{2n} \\ \vdots & & & & \\ H_{n1} & H_{n2} & H_{n3} & \cdots & H_{nn} - E \end{vmatrix} = 0. \tag{2.11-6}$$

前面曾指出，如果能将 ψ_i 等组成 $\hat{H}$ 所属群的不可约表示的基矢，则可使上式简化，因为只有 ψ_i 和 ψ_j 依 $\hat{H}$ 所属群的同一个不可约表示变换时 H_{ij} 才不等于零.

下面我们将以有机分子的 π 电子系为例，来说明如何求解(2.11-6)式. 假设 ψ_i 为由一些原子轨道函数的线性组合而成的对称化函数，例如先把原子的轨道杂化得到原子的 π 轨道，再将所有原子的 π 轨道函数作线性组合可得

$$\psi_i = N_i \sum_j a_{ij} \phi_j.$$

如 ψ_i 是归一化的，

$$\int \psi_i^* \psi_i d\tau = 1 = N_i^2 \sum_j \sum_k a_{ij}^* a_{ik} \int \phi_j^* \phi_k d\tau, \tag{2.11-7}$$

$$\frac{1}{N_i^2}=\sum_j |a_{ij}|^2\int \phi_j^*\phi_j d\tau+\sum_j\sum_{\substack{k\\ j\neq k}} a_{ij}^*a_{ik}\int \phi_j^*\phi_k d\tau. \quad (2.11\text{-}8)$$

如果原子轨道函数的交迭很少,可把右方的第二项看做零,则

$$\frac{1}{N_i^2}=\sum_j |a_{ij}|^2. \quad (2.11\text{-}9)$$

和轨道 ψ_i 相应的能量为 E_i, 且 ψ_i 属于某一维不可约表示 Γ,则

$$E_i=\int \psi_i^*\hat{H}\psi_i d\tau,$$

$$E_i=N_i^2\Big\{\sum_j\Big(|a_{ij}|^2\int \phi_j^*\hat{H}\phi_j d\tau$$

$$+\sum_j\sum_{\substack{k\\ j\neq k}}\Big(a_{ij}^*a_{ik}\int \phi_j^*\hat{H}\phi_k d\tau\Big)\Big\}. \quad (2.11\text{-}10)$$

设对所有的原子轨道 ϕ_j, $\int\phi_j^*\hat{H}\phi_j d\tau$的数值都相等,并令其为 α,即

$$\int \phi_j^*\hat{H}\phi_j d\tau=\alpha, \quad (2.11\text{-}11)$$

利用(2.11-9)式得

$$E_i=\alpha+N_i^2\sum_{j\neq k}\sum_k\Big(a_{ij}^*a_{ik}\int \phi_j^*\hat{H}\phi_k d\tau\Big).$$

如果只计入相邻原子的作用,而略去其他作用,并设

$$\int \phi_i^*\hat{H}\phi_j d\tau=\int \phi_j^*\hat{H}\phi_i d\tau=\beta,$$

则当 a_{ij} 为实数时得

$$\sum_{j=k+1}\sum_k(a_{ij}a_{ik})=\sum_{j=k-1}\sum_k(a_{ij}a_{ik}),$$

故

$$E_i=\alpha+\Big(2N_i^2\sum_{j=k+1}\sum_k a_{ij}a_{ik}\Big)\beta. \quad (2.11\text{-}12)$$

对于 C_6H_6, C 有 4 个价电子, 一个 s 电子与 2 个 p 电子所组成的 sp^2 杂化形成了在苯分子平面内的 σ 键, 另一个与分子平面垂直的 p 轨道形成 π 键. 下面就用前面介绍的方法来求这 6 个 p

轨道函数的能量.

令 $\phi_0, \phi_1, \cdots, \phi_5$ 代表 6 个碳原子 π 键的 p 轨道. 苯分子属于点群 C_6. C_6 是循环群,也是阿贝尔群,每个不可约表示都是一维的. 由于在 C_6 的操作下,除去操作 E 外,其他操作都应是使 ϕ_i 变成另外一个函数 $\phi_j(j \neq i)$, 因此在 $\phi_0, \phi_1, \cdots, \phi_5$ 所决定的函数空间中,只有 $\chi(E) = 6$, 其它群元的表示的特征标都是零. 将 C_6 的特征标表重写成表 2.11-1, 并一并列出以 ϕ_i 作基矢的表示 D_ϕ 的特征标. 可见,

表 2.11-1

	E	C_6	C_6^2	C_6^3	C_6^4	C_6^5
A	1	1	1	1	1	1
B	1	-1	1	-1	1	-1
E'	1	ω	ω^2	ω^3	ω^4	ω^5
	1	ω^5	ω^4	ω^3	ω^2	ω
E''	1	ω^2	ω^4	1	ω^2	ω^4
	1	ω^4	ω^2	1	ω^4	ω^2
D_ϕ	6	0	0	0	0	0

$\omega = \exp\left(\frac{2\pi i}{6}\right)$

用 ϕ_i 等组成的表示可简约成

$$D_\phi = A + B + E' + E''. \tag{2.11-13}$$

表示 E', E'' 均为二维表示,这是由于在计入时间反演对称时会引入简并(第三章).

下面我们用投影算符来求第 i 个不可约示的基矢 ϕ_i.

令

$$\phi_i = \sum_{j=0}^{5} a_{ij}\phi_j,$$

$$\hat{P}^i\phi_0 = \frac{1}{g}\sum_R \chi^{i*}(R)\hat{P}_R\phi_0,$$

$$\hat{P}_R\phi_j(\boldsymbol{r}) = \hat{P}_{C_6^m}\phi_j(\boldsymbol{r}) = \phi_j[(C_6^m)^{-1}\boldsymbol{r}] = \phi_{j-m}, \quad (2.11\text{-}14)$$

$$\phi_0 \equiv \phi_6.$$

不可约表示 A 的基矢

$$\hat{P}^A\phi_0 = \hat{P}^A\phi_6 = \frac{1}{6}\sum_R \chi^{A*}(R)\hat{P}_R\phi_0$$

$$= \frac{1}{6}[\phi_0 + \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5]. \quad (2.11\text{-}15a)$$

不可约表示 B 的基矢

$$\hat{P}^B\phi_0 = \frac{1}{6}[\phi_0 - \phi_1 + \phi_2 - \phi_3 + \phi_4 - \phi_5]. \quad (2.11\text{-}15b)$$

由于 $\omega^* = \omega^5$, $\omega^{2*} = \omega^4$, 同理可得 E' 与 E'' 表示的基矢

$$\hat{P}_1^{E'}\phi_0 = \frac{1}{6}[\phi_0 + \omega\phi_1 + \omega^2\phi_2 + \omega^3\phi_3 + \omega^4\phi_4 + \omega^5\phi_5], \quad (2.11\text{-}15c)$$

$$\hat{P}_2^{E'}\phi_0 = \frac{1}{6}[\phi_0 + \omega^5\phi_1 + \omega^4\phi_2 + \omega^3\phi_3 + \omega^2\phi_4 + \omega\phi_5], \quad (2.11\text{-}15d)$$

$$\hat{P}_1^{E''}\phi_0 = \frac{1}{6}[\phi_0 + \omega^2\phi_1 + \omega^4\phi_2 + \phi_3 + \omega^2\phi_4 + \omega^4\phi_5], \quad (2.11\text{-}15e)$$

$$\hat{P}_2^{E''}\phi_0 = \frac{1}{6}[\phi_0 + \omega^4\phi_1 + \omega^2\phi_2 + \phi_3 + \omega^4\phi_4 + \omega^2\phi_5]. \quad (2.11\text{-}15f)$$

显然，乘以适当的归一化常数后，上面各式即可选为不可约表示的基矢. 但是，由于式 (2.11-15c～f) 诸式的系数为复数，运算不便，可将式(2.11-15c)和 (2.11-15d) 右边分别相加与相减所得到的函数作为 E' 的基矢，

$$\psi_1^{E'} = \frac{1}{6}[2\phi_0 + \phi_1 - \phi_2 - 2\phi_3 - \phi_4 + \phi_5],$$

$$\psi_2^{E'} = \frac{i}{6}[\sqrt{3}\,\phi_1 + \sqrt{3}\,\phi_2 - \sqrt{3}\,\phi_4 - \sqrt{3}\,\phi_5].$$

将式(2.11-15e)和(2.11-15f)分别相加与相减则得 E'' 的基矢

$$\psi_1^{E''} = \frac{1}{6}[2\phi_0 - \phi_1 - \phi_2 + 2\phi_3 - \phi_4 - \phi_5],$$

$$\psi_2^{E''} = \frac{i}{6}[\sqrt{3}\ \phi_1 - \sqrt{3}\ \phi_2 + \sqrt{3}\ \phi_4 - \sqrt{3}\ \phi_5].$$

加上适当的归一化常数后各表示基矢为

$$\left.\begin{aligned}
\psi^A &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_0 + \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5), & (2.11\text{-}16a)\\
\psi^B &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_0 - \phi_1 + \phi_2 - \phi_3 + \phi_4 - \phi_5), & (2.11\text{-}16b)\\
\psi_1^{E'} &= \frac{1}{\sqrt{12}}(2\phi_0 + \phi_1 - \phi_2 - 2\phi_3 - \phi_4 + \phi_5), & (2.11\text{-}16c)\\
\psi_2^{E'} &= \frac{1}{2}(\phi_1 + \phi_2 - \phi_4 - \phi_5), & (2.11\text{-}16d)\\
\psi_1^{E''} &= \frac{1}{\sqrt{12}}[2\phi_0 - \phi_1 - \phi_2 + 2\phi_3 - \phi_4 - \phi_5], & (2.11\text{-}16e)\\
\psi_2^{E''} &= \frac{1}{2}[\phi_1 - \phi_2 + \phi_4 - \phi_5]. & (2.11\text{-}16f)
\end{aligned}\right\}$$

利用式(2.11-12),只计入最近邻的作用,即可算出能量

$$\left.\begin{aligned}
E_A &= \alpha + 2\beta,\\
E_B &= \alpha - 2\beta,\\
E_{E'} &= \alpha + \beta,\\
E_{E''} &= \alpha - \beta.
\end{aligned}\right\} \qquad (2.11\text{-}17)$$

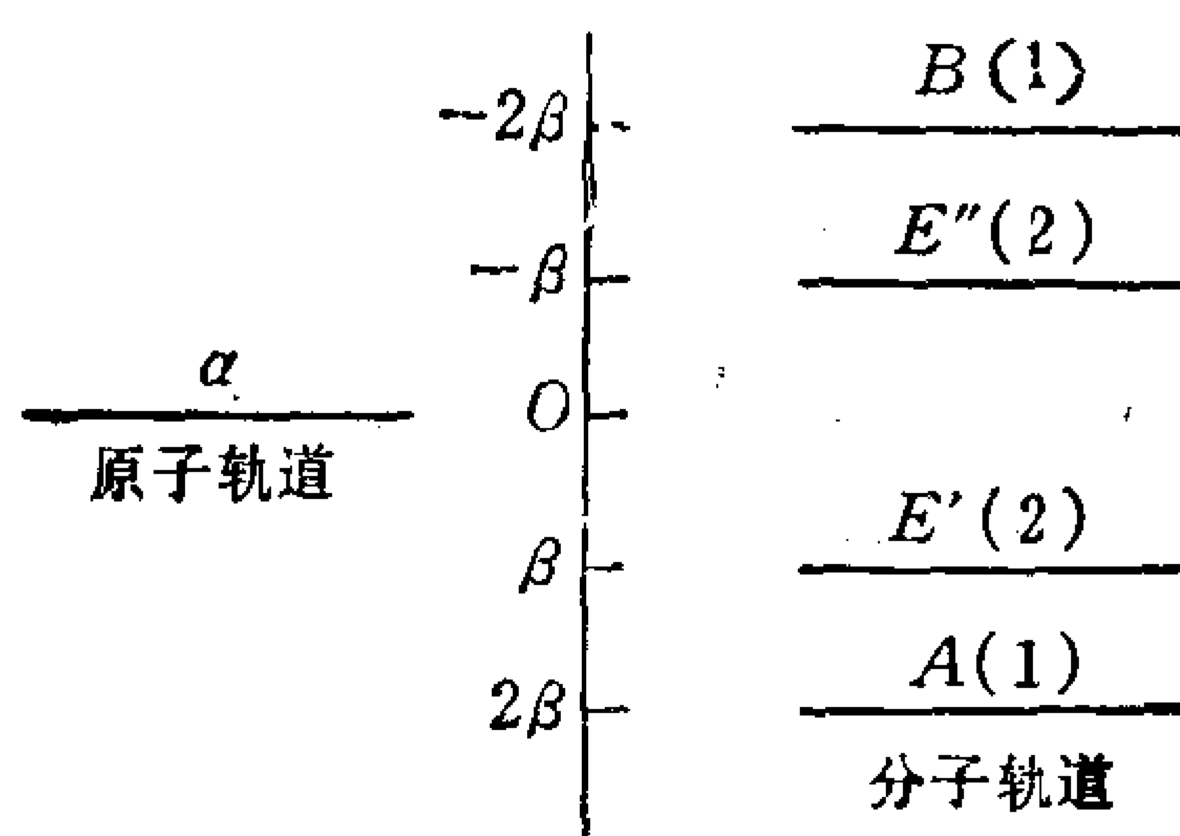


图 2.11-1

由于$\int \phi_i^* \hat{H} \phi_j d\tau = \beta$是负值，因此可把能级图画成图 2.11-1 的样子，图中括号内数字代表能级的简并度. 如果没有相互作用，每个π电子都是独立的，能量为α，分子的总能量是6α；利用分子轨道理论，相互作用能级分裂成 4 个，2 个电子填入最低的能级A，其它 4 个电子填入简并的能级E'，总能量为$(\alpha+2\beta)2+4(\alpha+\beta)=6\alpha+8\beta$. 由于$\beta<0$，可见由于$\pi$电子的相互作用，形成$\pi$键，使系统的能量降低了$8\beta$.

§ 2.12 分子振动的简正模式与简正坐标

在研究分子结构与固体结构方面，红外光谱和拉曼光谱都是重要的实验手段，如果要分析这方面的实验结果，必须了解分子中由于热运动原子的振动模式. 由于每个原子有三个自由度，对于N个原子的分子，如果不计入原子之间的耦合，则分子将有$3N$个自由度. 然而，当原子靠相互之间的耦合组成分子时，即使有振动，也可能包含着分子做为一个整体的转动和平移. 因此，对于一般由N个原子组成的分子，这种内部振动的自由度只有$(3N-6)$个，而对于线性分子，这种自由度有$(3N-5)$个. 本节将说明，利用群论可以不必通过计算，就能部分地或完全地确定分子的简正振动模式，并可将这些振动模式按照对称性分类，由此可定出跃迁的选择定则. 还要说明，群论有助于选择适当的坐标，以便简化求解振动频率的方程. 为此我们先介绍描述分子中原子振动的方法.

2.12.1 原子振动的描述

如果每个原子的质量是$M_i(i=1,2,\cdots,N)$，用ξ_i,η_i,ζ_i代表$3N$个离开平衡位置的坐标（即位移），则分子振动的动能与势能可写成

$$T=\frac{1}{2}\sum_{1}^{N} M_i(\dot{\xi}_i^2+\dot{\eta}_i^2+\dot{\zeta}_i^2), \qquad (2.12\text{-}1)$$

$$V = V_0 + \sum_{i=1}^{N}\left[\left(\frac{\partial V}{\partial \xi_i}\right)_0 \xi_i + \left(\frac{\partial V}{\partial \eta_i}\right)_0 \eta_i + \left(\frac{\partial V}{\partial \zeta_i}\right)_0 \zeta_i\right]$$

$$+ \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\left[\left(\frac{\partial^2 V}{\partial \xi_i \partial \eta_j}\right)_0 \xi_i \eta_j + \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \xi_i \partial \zeta_j}\right)_0 \xi_i \zeta_j\right.$$

$$\left. + \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \eta_i \partial \zeta_j}\right)_0 \eta_i \zeta_j + \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \xi_i \partial \xi_j}\right)_0 \xi_i \xi_j + \cdots\right], \quad (2.12\text{-}2)$$

式中将势能展开到位移的二次项，而将高次项略去. 在平衡时，

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \xi_i}\right)_0 = \left(\frac{\partial V}{\partial \eta_i}\right)_0 = \left(\frac{\partial V}{\partial \zeta_i}\right)_0 = 0.$$

引进变量 $q_i(i=1,2,\cdots,3N)$ 来代替原有的 $3N$ 个坐标，相应的关系为 $q_1=\sqrt{M_1}\,\xi_1, q_2=\sqrt{M_1}\,\eta_1, q_3=\sqrt{M_1}\,\zeta_1$，余类推，则

$$2T = \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2, \quad (2.12\text{-}3)$$

$$2V = \sum_{i,j=1}^{3N} b_{ij} q_i q_j,\ b_{ij} = b_{ji} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j}\right)_0. \quad (2.12\text{-}4)$$

利用拉格朗日方程

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial(T-V)}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial(T-V)}{\partial q_i} = 0,$$

可得运动方程为

$$\ddot{q}_i + \sum_j b_{ij} q_j = 0. \quad (2.12\text{-}5)$$

在经典力学中，由此可得到下列形式的试解：

$$q_i = q_i^0 \sin(\omega t + \delta). \quad (2.12\text{-}6)$$

将此试解代入运动方程得

$$\sum b_{ij} q_j^0 - \omega^2 q_i^0 = 0 \quad (j = 1,\cdots,3N). \quad (2.12\text{-}7)$$

要 $q_i^0(i=1\cdots 3N)$ 有不等于零的解，必须系数行列式为零：

$$\begin{vmatrix} b_{11}-\omega^2 & b_{12} & \cdots & b_{1\,3N} \\ b_{21} & b_{22}-\omega^2 & \cdots & b_{2\,3N} \\ \cdots & & & \\ b_{3N1} & b_{3N2} & \cdots & b_{3N,3N}-\omega^2 \end{vmatrix} = 0. \quad (2.12\text{-}8)$$

由这个久期方程可求出频率. 如果某个解是 ω_k^2, 由此可解出 q_{1k}^0 $q_{2k}^0\cdots q_{3N,k}^0$ 等 $3N$ 个振幅. 可令

$$q_{ik}^0 = K_k l_{ik}, \tag{2.12-9}$$

$$\sum_{i=1}^{3N} l_{ik}^2 = 1, \tag{2.12-10}$$

式中 $l_{1k}, l_{2k}, \cdots l_{3Nk}$ 代表归一化的振幅, 常用 $3N$ 个行矢来表示:

$$\begin{pmatrix} l_{1k} \\ l_{2k} \\ \vdots \\ l_{3Nk} \end{pmatrix}, \quad k = 1, 2, \cdots, 3N.$$

如令

$$L = \begin{pmatrix} l_{11} & l_{12}\cdots l_{13N} \\ l_{21} & l_{22}\cdots \ \vdots \\ \vdots & \vdots \quad\quad \vdots \\ l_{3N1} & l_{3N2}\cdots l_{3N3N} \end{pmatrix} \tag{2.12-11}$$

作变换

$$\begin{pmatrix} q_1 \\ q_2 \\ \vdots \\ q_{3N} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} l_{11} & l_{12}\cdots l_{1\ 3N} \\ l_{21} & l_{22}\cdots l_{2\ 3N} \\ & \cdots\cdots \\ l_{3N1} & l_{3N2}\cdots l_{3N3N} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Q_1 \\ Q_2 \\ \vdots \\ Q_{3N} \end{pmatrix}, \tag{2.12-12a}$$

或写成

$$q = LQ. \tag{2.12-12b}$$

如将式(2.12-4)改写成

$$2V = (q_1\cdots q_{3N}) \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} & \cdots b_{13N} \\ b_{21} & b_{22} & \cdots b_{23N} \\ \vdots & & \\ b_{3N1} & & b_{3N3N} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q_1 \\ q_2 \\ q_3 \\ \vdots \\ q_{3N} \end{pmatrix},$$

即

$$2V = \tilde{q}Bq \tag{2.12-13}$$

则将式(2.12-12b)代入上式得

$$2V = \widetilde{(LQ)}BLQ = \tilde{Q}\tilde{L}BLQ. \qquad (2.12\text{-}14)$$

由于 B 为厄密矩阵，而 L 为 B 的本征矢组成的矩阵，当 l_{ik} 为实数时有 $\tilde{L} = L^{-1}$，即 L 是对称矩阵，并且 $\tilde{L}BL = \Lambda$ 为对角矩阵，其对角元即为式(2.12-8)的解 ω_k^2，

$$\Lambda = \begin{pmatrix} \omega_1^2 & & & \\ & \omega_2^2 & & \\ & & \ddots & \\ & & & \omega_{3N}^2 \end{pmatrix}. \qquad (2.12\text{-}15)$$

可见通过变换式(2.12-12)得

$$2V = \tilde{Q}\Lambda Q = \sum_{k=1}^{3N} \omega_k^2 Q_k^2, \qquad (2.12\text{-}16)$$

Q_k 称为简正坐标(或正则坐标). 显然，如采用正则坐标，则矩阵 B 就是对角矩阵 Λ 与式(2.12-16)相应，系统的动能简化为

$$2T = \sum \dot{Q}_k^2.$$

运动方程则简化为谐振子的运动方程

$$\ddot{Q}_k + \omega_k^2 Q_k = 0 \quad (k = 1, 2, \cdots, 3N). \qquad (2.12\text{-}17)$$

2.12.2 群论在求解简正坐标与振动方式中的应用

如果分子属于对称群 G，$R \in G$，则势能 V 在群 G 的操作 R 作用下不变，

$$\hat{P}_R V \hat{P}_R^{-1} = V. \qquad (2.12\text{-}18)$$

如果 q_i 是形容原子振动的 $3N$ 个坐标，$i = 1, 2, \cdots, 3N$，设在 R 作用下，

$$Rq_i = q_i', \quad q_i = R^{-1}q_i'.$$

如把 q_i，q_i'，写成行矢，便可把上述变换关系写成

$$\begin{pmatrix} q_1' \\ q_2' \\ \vdots \\ q_{3N}' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} D_{11} & D_{12} \cdots & D_{13N} \\ D_{21} & D_{22} \cdots & D_{23N} \\ \cdots & & \\ D_{3N1} & D_{3N2} \cdots & D_{3N3N} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q_1 \\ q_2 \\ \vdots \\ q_{3N} \end{pmatrix},$$

或

$$q' = D(R)q. \tag{2.12-19}$$

不难看出，矩阵 $D(R)$ 可作为群 G 的表示. $D(R)$ 一般是可约的，可以简约成 G 的不可约表示.

如果是对于简正坐标，而且频率是非简并的，即没有两个振动方式有相同的频率. 设与简正坐标 Q_i 相应的频率为 ω_i，且 $RQ_i = Q'_i$. 由于变换后振动频率必须仍是 ω_i，只有当 $RQ_i = \pm Q_i$ 时才有可能，因此 Q_i 必须是 G 的不可约表示的基矢. 采用简正坐标时，类似于式(2.12-19)的矩阵形式的变换关系为

$$Q' = D(R)Q. \tag{2.12-20}$$

显然 $D(R)$ 是对角的，对角元只能是 1 或 -1.

如果对于某个频率 ω_i 是 f 度简并的，即和 $Q_{i1}Q_{i2}\cdots Q_{if}$ 等坐标对应的频率都相同，则

$$\hat{P}_R Q_{ij} = \sum_{j=1}^{f} D'_{jj'}(R) Q_{ij'}. \tag{2.12-21}$$

这时用对称操作作用后，可以组成 f 个 Q_{ij} 的线性组合，而仍能满足运动方程式(2.12-17). 显然，只有当 Q_{ij} 组成群 G 的第 i 个不可约表示的基矢时才能满足这个条件，因此我们得到求简正振动模式与简正坐标的步骤如下：

(1) 用沿直角坐标的单位矢量表示原子的位移，如分子属于群 G，取 $R \in G$，将 R 作用在各单位矢量上，得出表示 $D(R)$，将 $D(R)$ 简约成 G 的不可约表示.

(2) 每个简正坐标相当于不可约表示的基矢，如果不可约表示是 n 维的，则有 n 度简并的振动频率.

(3) 利用投影算符或准投影算符可求出简正坐标. 上面在求振动方程时，虽然是用经典理论，但完全可适用于量子振子. 将总能量写成

$$E = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N} \dot{Q}_i^2 + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N} \omega_i^2 Q_i^2,$$

相应的哈密顿量是

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_i \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \frac{1}{2}\sum \omega_i^2 Q_i^2,$$

薛定谔方程为

$$\hat{H}\Psi = E\Psi. \qquad (2.12\text{-}22)$$

如果已除去6个多余的代表分子整体平移与转动的坐标（见后），分离变量后波函数可写成

$$\Psi_v = \phi(Q_1)\phi(Q_2)\cdots\phi(Q_{3N-6}). \qquad (2.12\text{-}23)$$

能量

$$E_v = \sum E_i, \qquad (2.12\text{-}24)$$

$$E_i = \hbar\omega_i\left(n_i + \frac{1}{2}\right), \qquad (2.12\text{-}25)$$

$$\phi_{n_i}(Q_i) = N_{n_i}H_{n_i}(\zeta_i)\,e^{-\zeta_i^2/2}, \qquad (2.12\text{-}26a)$$

$$\zeta_i = \sqrt{\omega_i/\hbar}\,Q_i, \qquad (2.12\text{-}26b)$$

$H_{n_i}(\zeta_i)$ 是厄密多项式．如果有简并的频率，则

$$E_v = \sum_i \hbar\omega_i\left(n_i' + \frac{d_i}{2}\right), \qquad (2.12\text{-}27)$$

d_i 代表第 i 个频率的简并度．

（4）平移和转动坐标的去除．后面将举例说明，一般可从相应的不可约表示中找出对应于平移和转动的不可约表示，从而除去多余的自由度．另一方面，既然多余的自由度相应于整个分子的平移和对质心的转动，也可利用质心不动与绕质心角动量为零的条件来去掉平移与转动自由度． 设 $\boldsymbol{r}_i^0$ 是由原点到第 i 个原子平衡位置的矢量，原点取在质心，$\boldsymbol{r}_i$ 是第 i 个原子离开平衡位置的位移，则质心不动和绕质心的角动量为零的条件可表为

$$\sum M_i\boldsymbol{r}_i = 0, \qquad (2.12\text{-}28a)$$

$$\sum M_i\boldsymbol{r}_i^0 \times \boldsymbol{r}_i = 0. \qquad (2.12\text{-}28b)$$

例一 CO_2 分子的简正振动模式与简正坐标．

（1）$D(R)$ 与 $\chi(R)$：CO_2 属于点群 C_{2v} 共有四个对称操作

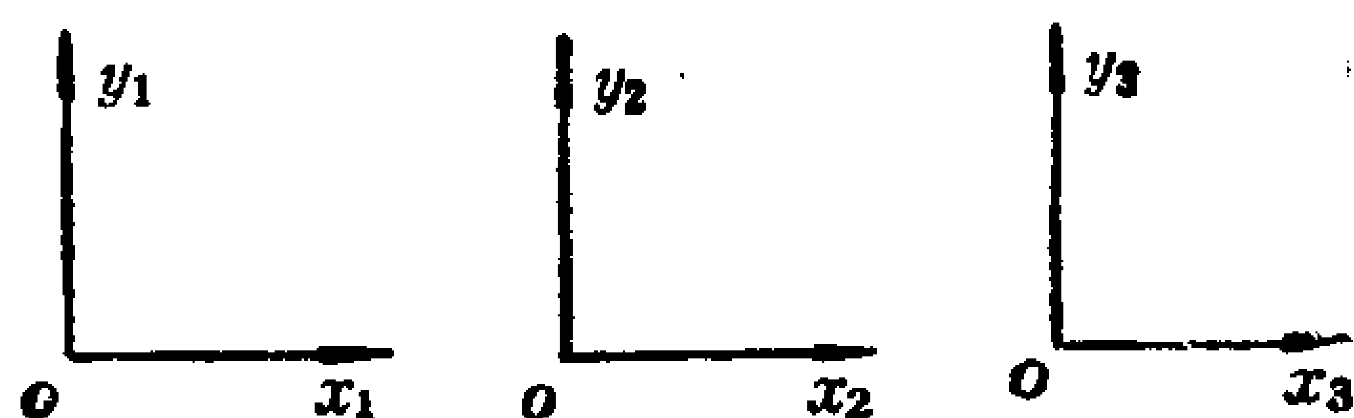


图 2.12-1

$$E,\ C_2,\ \sigma_v,\ \sigma_v',$$

这里 C_2 为通过碳原子垂直于 x_2y_2 面的二度转轴，σ_v 是对通过 C 原子的 y_2z_2 面的反映，σ_v' 是对通过 C 原子 x_2z_2 面的反映. 取原子位移 $x_1=e_1$, $y_1=e_2$, $x_2=e_3$, $y_2=e_4$, $x_3=e_5$, $y_3=e_6$ 等为沿直角坐标轴的单位位移.

$$Ee_i=e_i\quad(i=1,2,\cdots,6),$$

因此

$$D(E)=\begin{pmatrix}1&&&&&\\&1&&&&\\&&1&&&\\&&&1&&\\&&&&1&\\&&&&&1\end{pmatrix},\quad \chi(E)=6;\quad (2.12\text{-}29a)$$

$$C_2e_1=-e_5,\ C_2e_2=-e_6,\ C_2e_3=-e_3,\ C_2e_4=-e_4,$$
$$C_2e_5=-e_1,\ C_2e_6=-e_2,$$

$$D(C_2)=\begin{pmatrix}0&0&0&0&-1&0\\0&0&0&0&0&-1\\0&0&-1&0&0&0\\0&0&0&-1&0&0\\-1&0&0&0&0&0\\0&-1&0&0&0&0\end{pmatrix},$$

$$\chi(C_2)=-2;\qquad (2.12\text{-}29b)$$

$$\sigma_ve_1=-e_5,\ \sigma_ve_2=e_6,\ \sigma_ve_3=-e_3,\ \sigma_ve_4=e_4,$$
$$\sigma_ve_5=-e_1,\ \sigma_ve_6=e_2,$$

$$D(\sigma_v)=\begin{pmatrix}0&0&0&0&-1&0\\0&0&0&0&0&1\\0&0&-1&0&0&0\\0&0&0&1&0&0\\-1&0&0&0&0&0\\0&1&0&0&0&0\end{pmatrix},$$

$$\chi(\sigma_v)=0; \qquad (2.12\text{-}29c)$$

$$\sigma_v' e_1=e_1,\ \sigma_v' e_2=-e_2,\ \sigma_v' e_3=e_3, \sigma_v' e_4=-e_4,$$
$$\sigma_v' e_5=e_5,\ \sigma_v' e_6=-e_6,$$

$$D(\sigma_v')=\begin{pmatrix}1&&&&&\\&-1&&&&\\&&1&&&\\&&&-1&&\\&&&&1&\\&&&&&-1\end{pmatrix},$$

$$\chi(\sigma_v')=0. \qquad (2.12\text{-}29d)$$

(2) $D(R)$的简约：将 C_{2v} 及 $D(R)$的特征标列于表 2.12-1，并同时标出随之变换的基矢.

表 2.12-1

			E	C_2	σ_v	σ_v'
	z	A_1	1	1	1	1
R_x	y	B_1	1	−1	1	−1
R_z		A_2	1	1	−1	−1
R_y	x	B_2	1	−1	−1	1
		$\chi(R)$	6	−2	0	0

由表得

$$D(R) = A_1 \oplus 2B_1 \oplus A_2 \oplus 2B_2. \qquad (2.12\text{-}30a)$$

由于在简正振动模式中要排除图 2.12-2 所示的运动，它们分别属于A_2，B_1及 B_2 因此真正的简正坐标只有 $2n-3=3$ 个，

$$D = A_1 \oplus B_1 \oplus B_2. \quad (2.12\text{-}30b)$$

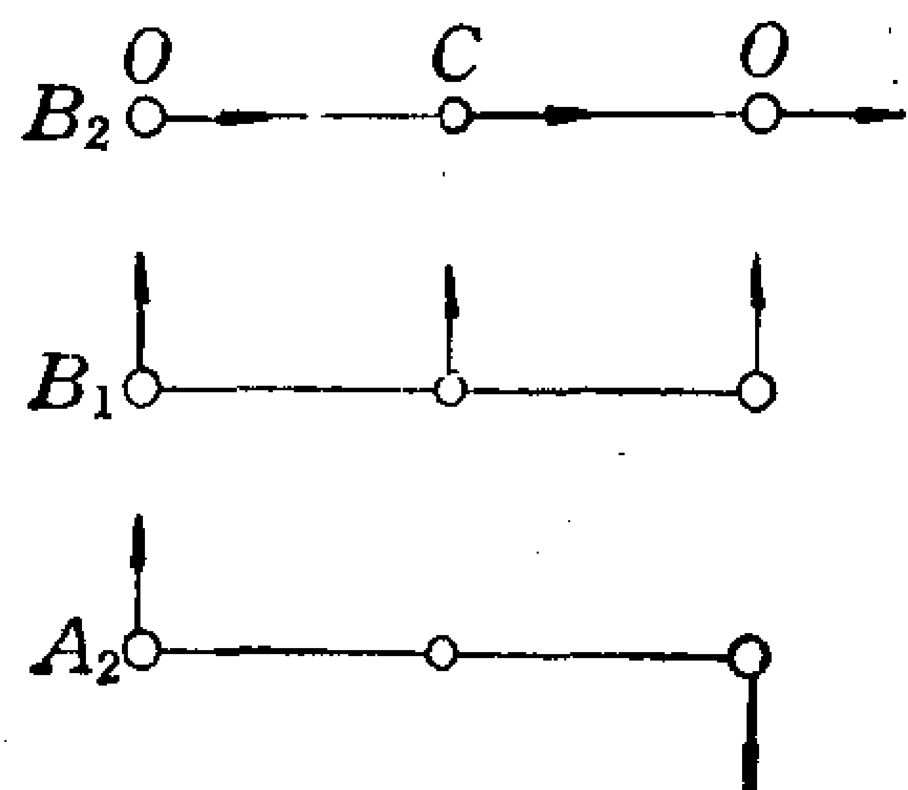


图 2.12-2

（3）简正坐标：可用投影算符作用在 e_i 上求得

$$\hat{P}^{A_1}e_1 = \frac{1}{4}(e_1 - e_5 - e_5 + e_1) = \frac{1}{2}(e_1 - e_5).$$

同理，将 $\hat{P}^{A_1}$ 作用在 e_5 上也得到类似的结果，

$$\hat{P}^{A_1}e_5 = \frac{1}{2}(e_5 - e_1),$$

即

$$\hat{P}^{A_1}(e_1 - e_5) = e_1 - e_5.$$

而 $\hat{P}^{A_1}e_2 = \hat{P}^{A_1}e_3 = \hat{P}^{A_1}e_4 = 0$，因此简正坐标

$$Q^{A_1} = (e_1 - e_5), \qquad (2.12\text{-}31)$$

其振动模式如图 2.12-3 所示。



图 2.12-3

$$\hat{P}^{B_1}e_1 = 0, \quad \hat{P}^{B_1}e_2 = \frac{1}{2}(e_2 + e_6), \quad \hat{P}^{B_1}e_3 = 0,$$

$$\hat{P}^{B_1}e_4 = e_4, \quad \hat{P}^{B_1}e_5 = 0, \quad \hat{P}^{B_1}e_6 = \frac{1}{2}(e_2 + e_6),$$

即

$$\hat{P}^{B_1}(e_2 + e_6) = (e_2 + e_6), \quad \hat{P}^{B_1}e_4 = e_4.$$

令 $\phi_1^{B_1} = (e_2 + e_6)$，$\phi_2^{B_1} = e_4$，即可有两种振动有 B_1 对称性。可将二者组成线性组合

$$Q^{B_1}=\phi_1^{B_1}+a\phi_2^{B_1}=(e_2+e_6)+a(e_4).$$

Q^{B_1} 振动方式如图 2.14-4. 所示

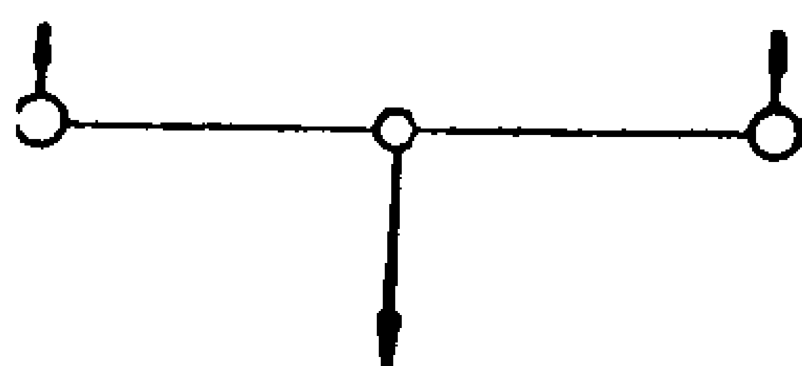


图 2.12-4

利用质心不动关系 $(e_2+e_6)M_O=-ae_4M_C$，式中 M_C 及 M_0 分别为碳原子及氧原子的质量，并注意到 $e_2=e_6=e_4=1$，得 $a=\frac{-2M_0}{M_C}$，故

$$Q^{B_1}=(e_2+e_6)-\frac{2M_O}{M_C}e_4. \qquad (2.12\text{-}32)$$

同理，

$$\hat{P}^{B_2}e_1=\frac{1}{2}(e_1+e_5),$$

$$\hat{P}^{B_2}(e_1+e_5)=e_1+e_5,$$

$$\hat{P}^{B_2}e_3=e_3.$$

令 $\phi_1^{B_2}=e_1+e_5$，$\phi_2^{B_2}=e_3$，并组合成

$$Q^{B_2}=\phi_1^{B_2}+b\phi_2^{B_2}.$$

Q^{B_2} 的振动方式如图 2.12-5 所示. 利用质心不动的条件，得 $b=-\frac{2M_O}{M_C}$，

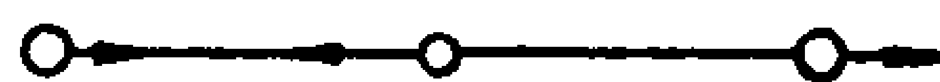


图 2.12-5

$$Q^{B_2}=(e_1+e_5)-\frac{2M_0}{M_C}e_3. \qquad (2.12\text{-}33)$$

由此可以看出，利用质心不动的条件可以自然地排除 $Q^{B_2}=e_1+e_3+e_5$ 的平移运动以及 $Q^{B_1}=e_2+e_6+e_4$ 的平移运动.

利用 Q^{A_1}，Q^{B_1}，Q^{B_2}，可把总的位移写成

$$P=q^{A_1}Q^{A_1}+q^{B_1}Q^{B_1}+q^{B_2}Q^{B_2}$$

$$
= q^{A_1}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix} + q^{B_1}\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ -\dfrac{2M_0}{M_C} \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} + q^{B_2}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -\dfrac{2M_0}{M_C} \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}. \qquad (2.12\text{-}34)
$$

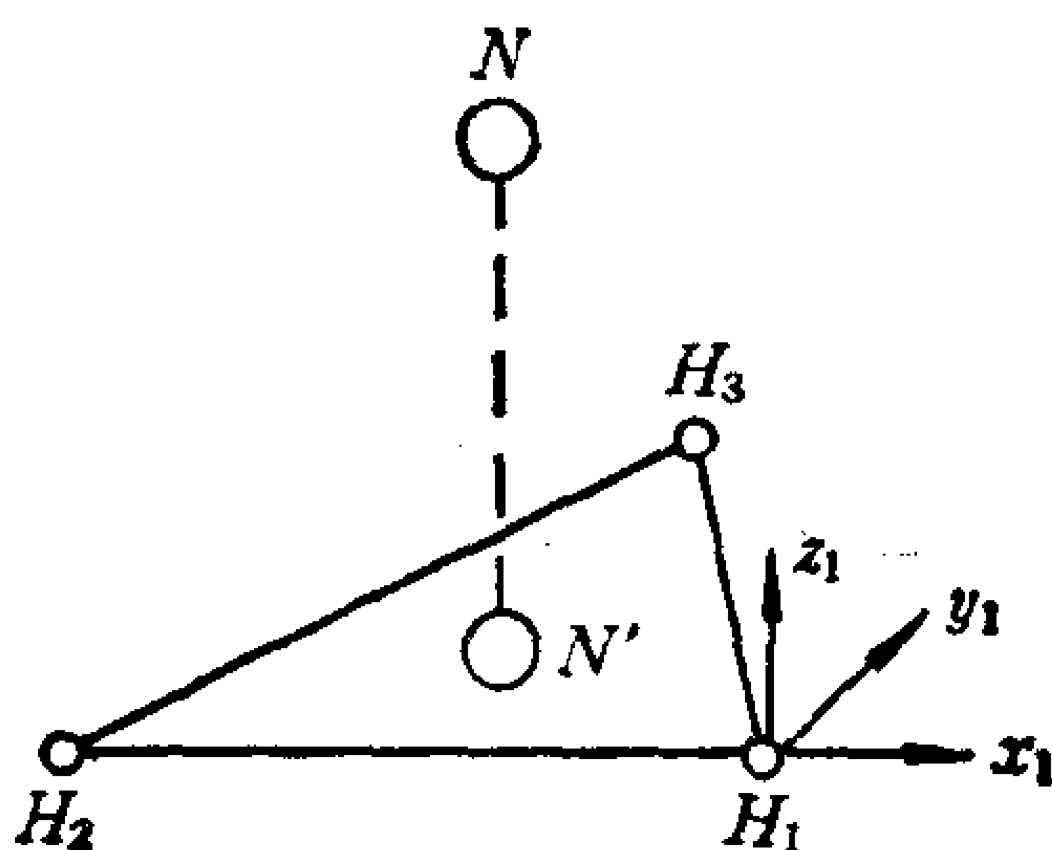


图 2.12-6

例二 氨分子 NH_3的振动谱. 这个分子具有点群 C_{3v} 的对称性，N原子位于三个H原子所组成的等边三角形的上方，N′为N在H原子面内的投影，如图 2.12-6 所示. 对称操作包括 E,2 个 C_3 及 3 个 σ_v,每一个原子上有 3 个位移坐标 $\boldsymbol{x}_i$，$\boldsymbol{y}_i$，$\boldsymbol{z}_i$($i = 1,2,3,4$)，把它们统编为 $\boldsymbol{e}_i$($i = 1\cdots12$). 下面按前例的步骤进行. 令 e_1，$\cdots$，e_{12} 为 12 个沿四个直角坐标系的坐标轴的单位矢量.

(1) $D(R)$与$\chi(R)$

(a) 对于E,显然$D(E)$是对角的,

$$
\chi(E) = 12 \qquad (2.12\text{-}36)
$$

(b) 对于 σ_v，由于三个 σ_v 都有相同的特征标,选通过 NN′的 yz 面做为反映面. 对于各矢量 $\boldsymbol{e}_i$，当用 $\boldsymbol{\sigma}_v$ 作用后,所有在第 1 个和第 2 个氢原子上的矢量都要改变；只有在第 3 个氢原子及氮原子上的 y,z 坐标不变,但 x 坐标变号,故

$$D(\sigma_{yz}) = \left(\begin{array}{ccc|ccc|ccc|ccc}
0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
\hline
-1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
\hline
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\
\hline
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1
\end{array}\right),$$

$$\chi(\sigma_{yz}) = 2. \tag{2.12-37}$$

这里，为清楚起见，把矩阵表示分隔成16个小块，每个小块包含9个元素．以下为简单计，当一个小块内的9个矩阵元全为0时，就以一个0作代表．

(c) 对于 C_3 可取绕 z 轴转 $120°$ 的转动，有如§2.3中的操作 D，每个原子的坐标都改变．

$$D(C_3) = \left(\begin{array}{c|c|c|c}
0 & 0 & \begin{matrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{matrix} & 0 \\
\hline
\begin{matrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{matrix} & 0 & 0 & 0 \\
\hline
0 & \begin{matrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{matrix} & 0 & 0 \\
\hline
0 & 0 & 0 & \begin{matrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{matrix}
\end{array}\right),$$

$$\chi(C_3) = 0. \tag{2.12-38}$$

(2) $D(R)$的简约. 将 C_{3v} 的特征标与 $D(R)$ 的特征标一并列成下表.

表 2.12-2

		E	$2C_3$	$3\sigma_v$
z	Γ_1A_1	1	1	1
R_z	Γ_2A_2	1	1	-1
(x,y), (R_x,R_y)	Γ_3E	2	-1	0
	$D(R)$	12	0	2

由 $D(R)=\sum a_i\Gamma_i$, 得 $D(R)=3A_1\oplus A_2\oplus 4E$. (2.12-39a)

从所列出的坐标与转动的变换性质可知, 三个整体平移的自由度相当于$A_1\oplus E$,三个转动的自由度相当于 $A_2\oplus E$,因此能够使 NH_3 产生畸变的实有的自由度为 6,

$$D(R)=2A_1\oplus 2E. \tag{2.12-39b}$$

(3) 简正坐标. 为了要用投影算符求得简正坐标, 下面写出其他几个操作的表示.

令 σ_{v2} 代表通过氢原子 1 与 N′ 的垂直镜面的反映,σ_{v3} 代表通过氢原子 2 与 N′ 的垂直镜面的反映.

$$D(\sigma_{v2})=\left(\begin{array}{c|c|c|c}
\begin{matrix}\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0\\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0\\ & & 1\end{matrix} & 0 & 0 & 0\\ \hline
0 & 0 & \begin{matrix}\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0\\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0\\ 0 & 0 & 1\end{matrix} & \\ \hline
0 & \begin{matrix}\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0\\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0\\ 0 & 0 & 1\end{matrix} & 0 & \\ \hline
0 & & 0 & \begin{matrix}\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0\\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0\\ 0 & 0 & 1\end{matrix}
\end{array}\right)$$

$$
D(\sigma_{v3}) = \begin{pmatrix}
0 & 0 & \begin{matrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{matrix} & 0 \\
0 & \begin{matrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{matrix} & 0 & 0 \\
\begin{matrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{matrix} & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & \begin{matrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{matrix}
\end{pmatrix},
$$

$$
D(C_3^2) = \begin{pmatrix}
0 & \begin{matrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{matrix} & 0 & 0 \\
0 & 0 & \begin{matrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{matrix} & 0 \\
\begin{matrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{matrix} & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & \begin{matrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{matrix}
\end{pmatrix}.
$$

$$\hat{P}^{A_1}e_1 = \frac{1}{6}\Big(e_1 - \frac{1}{2}e_4 - \frac{\sqrt{3}}{2}e_5 - \frac{1}{2}e_7 + \frac{\sqrt{3}}{2}e_8$$

$$- e_4 + \frac{1}{2}e_1 - \frac{\sqrt{3}}{2}e_2 + \frac{1}{2}e_7 + \frac{\sqrt{3}}{2}e_8\Big).$$

不难证明,如令

$$Q_1^{A_1} = [(\sqrt{3}e_1 - e_2) - (\sqrt{3}e_4 + e_5) + 2e_8], \quad (2.12\text{-}40)$$

则这种振动模式满足质心不动的要求. 代表 3 个氢原子的振动如图 2.12-7 所示.

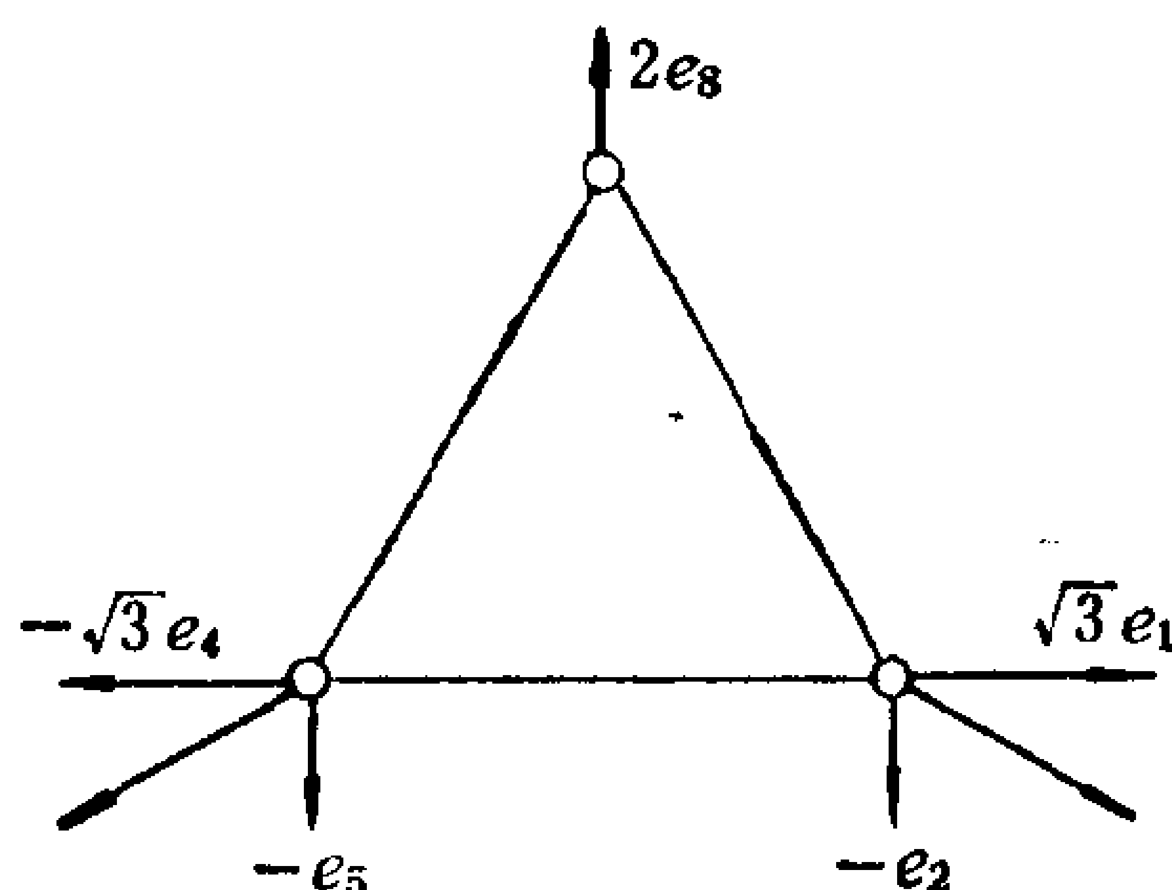


图 2.12-7

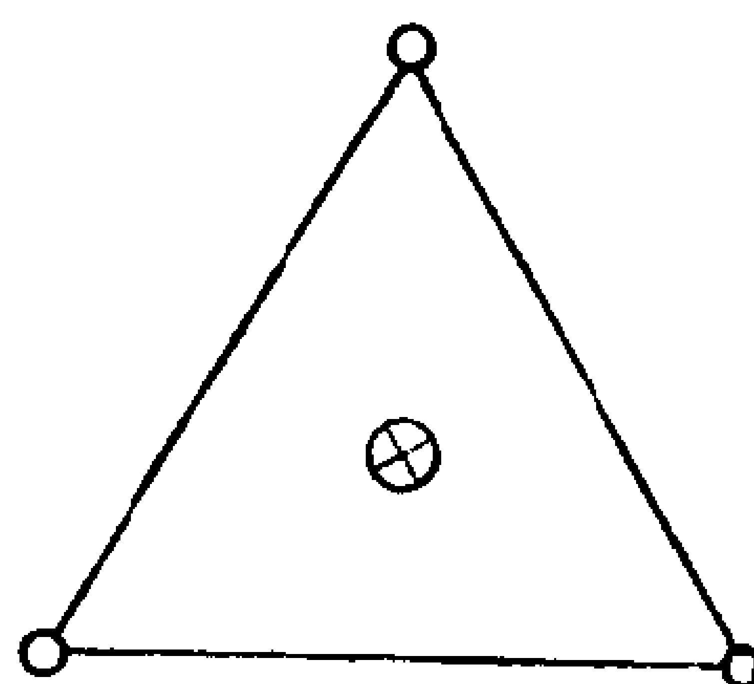


图 2.12-8

$$\hat{P}^{A_1}e_{12} = e_{12},$$

$$\hat{P}^{A_1}e_3 = \frac{1}{3}(e_3 + e_6 + e_9),$$

$$\hat{P}^{A_1}(e_3 + e_6 + e_9) = e_3 + e_6 + e_9.$$

令

$$Q_2^{A_1} = (e_3 + e_6 + e_9) + ae_{12},$$

根据质心不动的定则,得

$$3M_{\rm H} + aM_{\rm N} = 0, \quad a = -\frac{3M_{\rm H}}{M_{\rm N}},$$

故另一属于 A_1 对称性的简正坐标为

$$Q_2^{A_1} = (e_3 + e_6 + e_9) - \frac{3M_{\rm H}}{M_{\rm N}}e_{12}. \qquad (2.12\text{-}41)$$

振动方式在氢原子面上的投影如图 2.12-8 所示.

如果要求不可约表示 E 的基矢,必须用准投影算符. 为此,首先用 x,y 作为基矢,求出 C_{3v} 群不可约表示如下:

$$
\begin{array}{cccc}
E & \sigma_{yz} & \sigma_{v2} & \sigma_{v3} \\
\begin{pmatrix} 1 & \\ & 1 \end{pmatrix}, & \begin{pmatrix} -1 & \\ & 1 \end{pmatrix}, & \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}, & \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix},
\end{array}
$$

$$
\begin{array}{cc}
C_3 & C_3^2 \\
\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}, & \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}.
\end{array}
$$

利用准投影算符得

$$\hat{\mathscr{P}}_1^E e_1 = \frac{2}{6}\left[\frac{5}{4} e_1 + \frac{5}{4} e_4 + \frac{\sqrt{3}}{4} e_5 + \frac{1}{2} e_7 - \frac{\sqrt{3}}{4} e_2\right], \tag{2.12-42a}$$

$$\hat{\mathscr{P}}_1^E e_4 = \frac{2}{6}\left[\frac{5}{4} e_1 + \frac{5}{4} e_4 + \frac{\sqrt{3}}{4} e_5 + \frac{1}{2} e_7 - \frac{\sqrt{3}}{4} e_2\right]. \tag{2.12-42b}$$

二者相同这也是可理解的,因为 e_1 与 e_4 处于完全对应的位置.

$$\hat{\mathscr{P}}_1^E e_7 = \frac{2}{6}\left(2e_7 + \frac{e_4}{2} + \frac{e_1}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2} e_2 - \frac{\sqrt{3}}{2} e_5\right). \tag{2.12-42c}$$

将以上三式相加得

$$\hat{\mathscr{P}}_1^E(e_1 + e_4 + e_7) = \frac{2}{6}(3e_1 + 3e_4 + 3e_7)$$

$$= e_1 + e_4 + e_7. \qquad (2.12\text{-}42d)$$

由于上述各式右边的位移矢量都不满足质心不动的要求．故可将它们作进一步的组合．如令

$$\beta_1 = 2e_7 + \frac{e_4}{2} + \frac{e_1}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2}e_2 - \frac{\sqrt{3}}{2}e_5, \qquad (2.12\text{-}42e)$$

$$\eta_1 = e_1 + e_4 + e_7, \qquad (2.12\text{-}42f)$$

作

$$Q_{11}^E = \beta_1 - \eta_1 = e_7 - \frac{e_1}{2} - \frac{e_4}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2}e_2 - \frac{\sqrt{3}}{2}e_5, \qquad (2.12\text{-}42g)$$

可以看出 Q_{11}^E 满足对质心无转动的要求，振动方式如图 2.12-9 所示．

此外，由于 $\hat{\mathscr{P}}_1^E e_{10} = \frac{1}{2}e_{10}$，又可利用质心不动的定则而组成另一简正坐标

$$Q_{12}'^E = e_1 + e_4 + e_7 - \frac{3M_H}{M_N}e_{10}, \qquad (2.12\text{-}43a)$$

但这不满足不绕质心转动的要求，故再由

$$\hat{\mathscr{P}}_1^E e_3 = \frac{1}{2}(e_3 - e_6),$$

并利用绕质心的角动量为零的条件可组成

$$Q_{12}^E = \left(e_1 + e_4 + e_7 - \frac{3M_H}{M_N}e_{10}\right) - \frac{3h}{a}(e_3 - e_6), \qquad (2.12\text{-}43b)$$

式中 h 为N原子至H原子平面的距离，a 为H原子间距．振动方式如图 2.12-10．同理

$$\hat{\mathscr{P}}_2^E e_2 = \frac{2}{6}\left(\frac{5}{4}e_2 + \frac{5}{4}e_5 + \frac{1}{2}e_8 + \frac{\sqrt{3}}{4}e_1 - \frac{\sqrt{3}}{4}e_4\right),$$

$$\hat{\mathscr{P}}_2^E e_5 = \frac{2}{6}\left(\frac{5}{4}e_2 + \frac{5}{4}e_5 + \frac{1}{2}e_8 - \frac{\sqrt{3}}{4}e_4 + \frac{\sqrt{3}}{4}e_1\right),$$

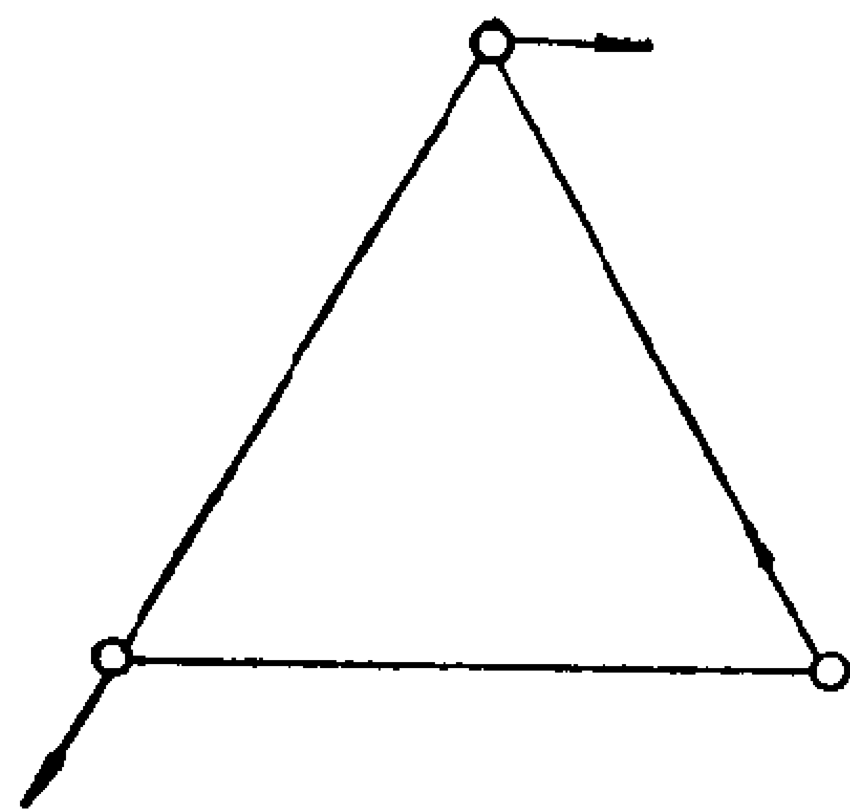


图 2.12-9

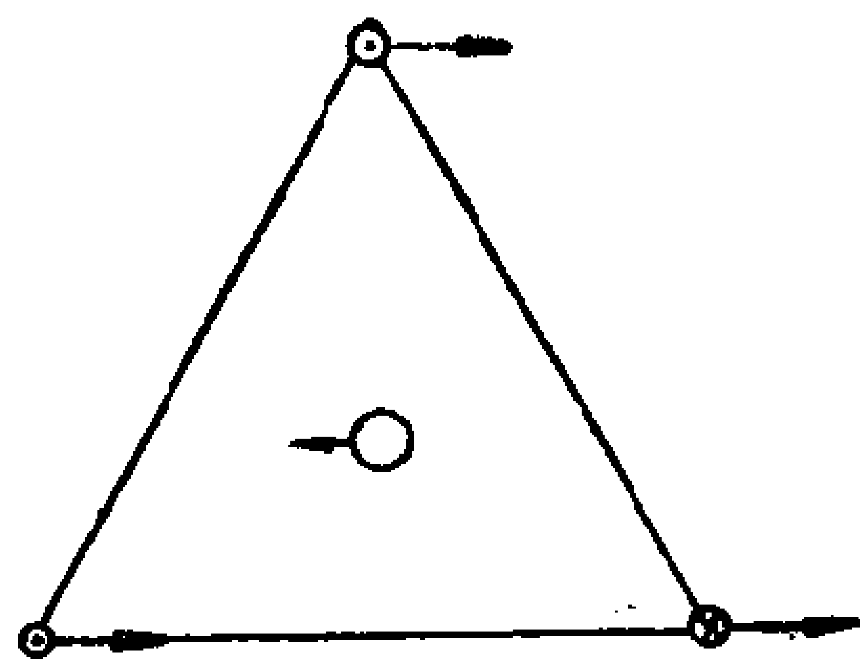


图 2.12-10

$$\hat{\mathscr{P}}_2^E e_8 = \frac{2}{6}\left(2e_8 + \frac{1}{2}e_2 + \frac{1}{2}e_5 - \frac{\sqrt{3}}{2}e_1 + \frac{\sqrt{3}}{2}e_4\right),$$

即

$$\hat{\mathscr{P}}_2^E(e_2 + e_5 + e_8) = e_2 + e_5 + e_8,$$

以及

$$\hat{\mathscr{P}}_2^E e_{11} = \frac{1}{2}e_{11}.$$

令

$$\beta_2 = 2e_8 + \frac{1}{2}e_2 + \frac{1}{2}e_5 - \frac{\sqrt{3}}{2}e_1 + \frac{\sqrt{3}}{2}e_4,$$

$$\eta_2 = e_2 + e_5 + e_8.$$

选如下简正坐标:

$$Q_{21}^E = -\beta_2 + \eta_2 = -e_8 + \frac{1}{2}e_2 + \frac{\sqrt{3}}{2}e_1 - \frac{\sqrt{3}}{2}e_4 + \frac{1}{2}e_5 \qquad (2.12\text{-}44a)$$

$$Q_{22}'^E = e_2 + e_5 + e_8 - \frac{3M_H}{M_N}e_{11}.$$

上式同样包含绕质心的转动,故再由

$$\hat{\mathscr{P}}_2^E e_3 = \frac{1}{6}(e_3 + e_6 - 2e_9)$$

可得

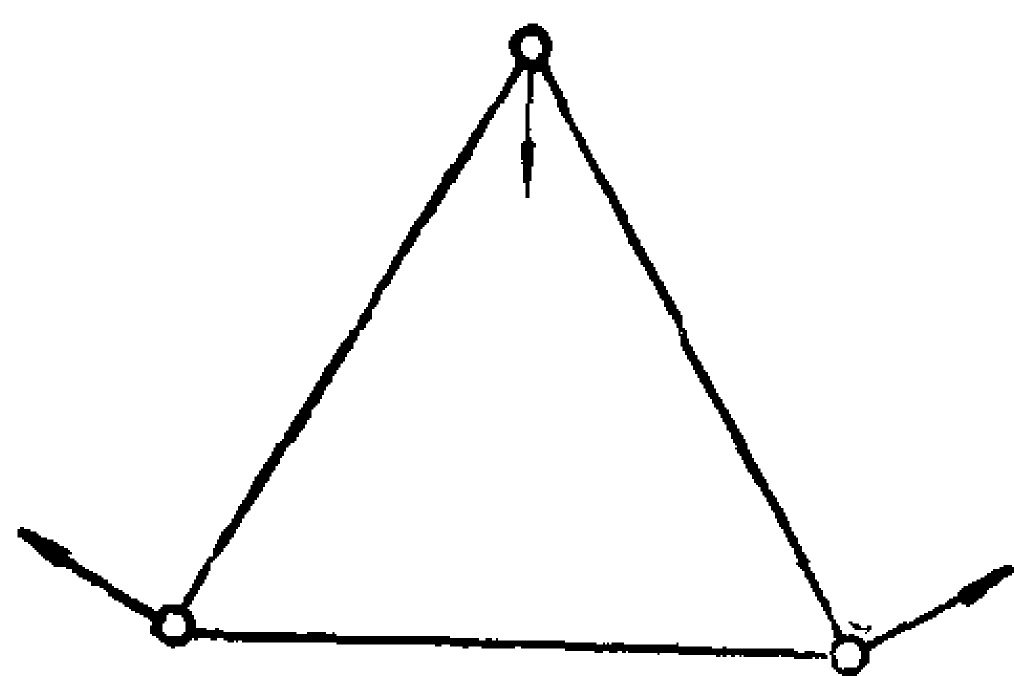


图 2.12-11

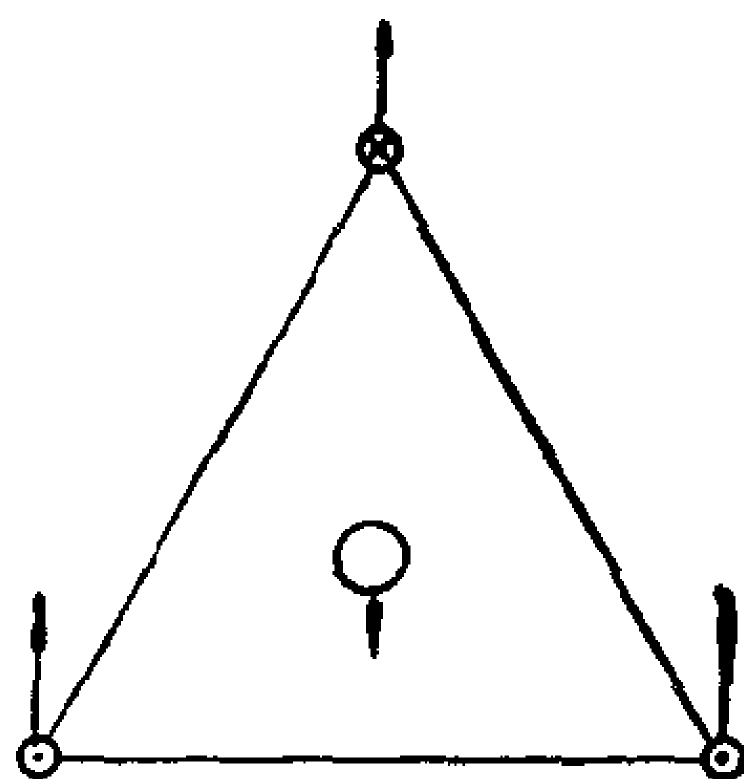


图 2.12-12

$$Q_{22}^E = \left(e_2 + e_5 + e_8 - \frac{3M_H}{M_N} e_{11}\right)$$

$$+ \frac{\sqrt{3}h}{a}(e_3 + e_6 - 2e_9). \qquad (2.12\text{-}44b)$$

图(2.12-11)及图(2.12-12)分别给出了 Q_{21}^E 及 Q_{22}^E 的振动．显然 $a_{11}Q_{11}^E + a_{12}Q_{12}^E$ 及 $a_{21}Q_{21}^E + a_{22}Q_{22}^E$ 也是 E 的简正坐标．以此代入运动方程可解出有关的频率．从上面的讨论可以看出，利用群论可使求解简正坐标的过程大为简化．

§2.13 振动谱的选择定则

本节将介绍如何利用群论分析和讨论有关分子红外光谱与拉曼光谱的一些基本问题，诸如红外光谱和拉曼光谱中基本跃迁的选择定则．

本节只讨论与分子中原子振动有关的振动光谱．在略去振动和电子运动以及转动耦合的情况下，只计入简谐力的相互作用，与原子振动有关的波函数可表示为

$$\begin{aligned}\Psi_v &= \Psi_n(Q,\cdots,Q_{3N-6}) \\ &= \phi_{n1}(Q_1)\phi_{n2}(Q_2)\cdots\phi_{n3N-6}(Q_{3N-6}). \qquad (2.13\text{-}1)\end{aligned}$$

如果每个 n_i 都是零，则整个分子处于基态．由 $\phi_0(Q_k)$ 的具体形式(见式(2.12-26))可知，基态波函数属于分子所属点群的不变表示．设各振动模式的频率是不简并的．如果用电磁波激发了

某一个振动模式 Q_i 使 $n_i=1$，而其它的 $n_j=0(j\neq i)$，则相当于分子的第 i 个振动模式产生了基本跃迁，相应的角频ω_i称为基频，显然可有 $3N-6$ 个不同的基本跃迁，第 i 个模式的基本跃迁可表示为

$$\Pi_i\psi_0(Q_i)\rightarrow\psi_1(Q_i)\prod_{j\neq i}\psi_0(Q_j), \qquad (2.13\text{-}2)$$

Π_i 代表用 i 作标号的因子的连乘．上式两边分别代表跃迁的初态和终态．

根据经典电动力学的概念，任何原子体系在运动时，如正电中心与负电中心有了相对位移，都必伴随着偶极矩的变化，体系会吸收或发射出电磁辐射．当分子中原子做微小的振动时，正电中心与负电中心（因此偶极矩）随时间有周期性变化．既然可以用简正坐标来描述这些振动，因此分子也必然能吸收或发射频率和简正频率相对应的辐射，这些辐射的频率一般位于红外波段．

2.13.1 红外活性和无红外活性

如略去电子运动与分子的转动运动，与红外跃迁的几率有关的矩阵元可表示为

$$\left.\begin{aligned}&\int\psi_{n_i}^*(Q_i)x\psi_{n_j}(Q_j)d\tau,\\&\int\psi_{n_i}^*(Q_i)y\psi_{n_j}(Q_j)d\tau,\\&\int\psi_{n_i}^*(Q_i)z\psi_{n_j}(Q_j)d\tau.\end{aligned}\right\}\qquad(2.13\text{-}3)$$

对于基频跃迁，$n_i=0, n_j=1$，可根据 § 2.6 所讨论的结果来判断式(2.13-3)是否为 0．由前知 $\psi_0^*(Q_i)$ 依群的不变的不可约表示 Γ^1 变换，x, y, z 是矢量 $\boldsymbol{r}$ 的三个分量．如果 $\psi_{n_j}(Q_j)$ 依分子所属群 G 的不可约表示 Γ^j 变换，只有当 $\boldsymbol{r}$ 的任一分量所属的不可约表示 $\Gamma^{(r)}$ 包含在直接乘积 $\Gamma^1\otimes\Gamma^j$（即 Γ^j）中时，上述积分才不是零．此时我们称第 j 个振动模式是有红外活性的，否则，则是无红外活性的．

上述讨论也可推广到一般情况．将有关偶极矩的积分表示为

$$I=\int \psi_{v''}^{*}\boldsymbol{M}\psi_{v'}d\tau. \tag{2.13-4}$$

设算符 $\boldsymbol{M}$ 属于某一不可约表示,以 Γ^M 代表.如 $\boldsymbol{M}$ 属于可约表示,则 Γ^M代表该表示的任一不可约分量．只有当 $\psi_{v''}^{*}$ 及 $\psi_{v'}$ 所属表示 $\Gamma^{v''*}$ 及$\Gamma^{v'}$的直接乘积 $\Gamma^{v''*}\otimes\Gamma^{v'}$ 中包含 Γ^M 时上述积分才不为零,红外跃迁才是可能的．

例如,对于 CO_2 分子，A_1,B_1，B_2 诸模式的基频跃迁都是可能的．显然,如果把 $\boldsymbol{M}$ 展成正则坐标的函数,对某个分量

$$M_i=M_{i0}+\Sigma Q_\beta\left(\frac{\partial M_i}{\partial Q_\beta}\right)_0+\Sigma Q_\beta Q_\alpha\left(\frac{\partial^2 M_i}{\partial Q_\beta \partial Q_\alpha}\right)_0,$$

则可使上述分析简化．

2.13.2 拉曼跃迁

当能量为 $\hbar\omega$ 的光子入射到分子上时，散射光子的频率可以变化,散射过程中的能量守恒可表示为

$$\hbar\omega_s=\hbar\omega\pm\hbar\omega_{ab}, \tag{2.13-5a}$$

$$\hbar\omega_{ab}=E_a-E_b, \tag{2.13-5b}$$

E_a, E_b 为两个振动能级．

散射光子角频为 $\omega-\omega_{ab}$ 的跃迁称为斯托克斯跃迁,为 $\omega+\omega_{ab}$ 的跃迁则称为反斯托克斯跃迁．这种跃迁的几率与电磁辐射所感应的极化强度 $\boldsymbol{P}$ 有关．设 $\boldsymbol{P}$ 与电场强度关系为

$$\boldsymbol{P}=\alpha\boldsymbol{E},$$

在一般情况,二者之间的关系可具有张量形式,

$$\left.\begin{aligned}P_1&=\alpha_{11}E_1+\alpha_{12}E_2+\alpha_{13}E_3,\\P_2&=\alpha_{21}E_1+\alpha_{22}E_2+\alpha_{23}E_2,\\P_3&=\alpha_{31}E_1+\alpha_{32}E_2+\alpha_{33}E_3,\end{aligned}\right\} \tag{2.13-6}$$

α_{ij} 为二级张量．可以证明

$$\alpha_{ij}=\alpha_{ji} \tag{2.13-7}$$

如果坐标 x,y,z 在转动操作 R 作用下依

$$\boldsymbol{r}' = R\boldsymbol{r}$$

变换，则由于 $\boldsymbol{P}$ 及 $\boldsymbol{E}$ 也是矢量，与 $\boldsymbol{r}$ 具有相同的变换性质. 如果式(2.13-6)在变换 R 后的形式为

$$\boldsymbol{P}' = \alpha'\boldsymbol{E}', \text{即 } R\boldsymbol{P} = \alpha' R\boldsymbol{E},$$

则与原式对比可知 $R^{-1}\alpha' R = \alpha$, $\alpha' = R\alpha R^{-1}$,

$$\alpha'_{ij} = \sum_{kl} R_{ik}R_{jl}\alpha_{kl}, \tag{2.13-8}$$

即 α_{ij} 是依

$$D^r \otimes D^r \equiv D(R)\otimes D(R) \tag{2.13-9}$$

而变换的，D^r 是矢量 $\boldsymbol{r}$ 所属的不可约表示. 可以证明，α_{ij} 的变换性质有如.

$$xx, xy, xz, yy, yz, zz.$$

因此，对于与拉曼跃迁几率有关的积分

$$\int \psi_0^{*n}(Q_n)\alpha_{ij}\psi_0^m(Q_m)d\tau, \tag{2.13-10}$$

只有当 $D^m\otimes D^{n*}$ 的简约包含 α_{ij} 所属表示的不可约分量 $D^{\alpha_{ij}}$ 时，积分才可能有不为零的数值，拉曼跃迁才是可能的.

表 2.13-1 列出了对于某些点群，M_x, M_y, M_z 与 α_{ij} 所属的不可约表示. 表中以 z 轴为主要转动轴.

从表 2.13-1 中可以看出，对于有中心对称的分子，对红外可能的跃迁、拉曼跃迁都是禁戒的；反之亦然. 对于红外跃迁，只有在对 i 操作具有不同宇称的模式之间才可能产生跃迁，即

$$u \longleftrightarrow g;$$

而对拉曼跃迁，则是在具有相同的宇称的模式之间才可能有跃迁，即

$$u \longleftrightarrow u, \quad g \longleftrightarrow g.$$

常把以上结果称为相互排斥定则，但也可能存在着对于红外和拉曼跃迁都是禁戒的情况.

在上面的讨论中，我们只考虑到 $\boldsymbol{P}$ 与 $\boldsymbol{E}$ 的线性关系. 在激光出现以前，这种近似是符合实际情况的，然而在激光出现以后，

表 2.13-1

	C_{1h}	C_i	C_{2h}	C_{2v}	D_{2h}	C_{3v}	C_{4v}	C_{6v}	D_3	D_4
M_x	A'	A_u	B_u	B_1	B_{3u}	E	E	E_1	E	E
M_y	A'	A_u	B_u	B_2	B_{2u}	E	E	E_1	E	E
M_z	A''	A_u	A_u	A_1	B_{1u}	A_1	A_1	A_1	A_2	A_2
$\alpha_{11}(x^2)$	A'	A_g	A_g	A_1	A_g	A_1，E	A_1，B_1	A_1，E_2	A_1，E	A_1，B_1
$\alpha_{22}(y^2)$	A'	A_g	A_g	A_1	A_g	A_1，E	A_1，B_1	A_1，E_2	A_1，E	A_1，B_1
$\alpha_{33}(z^2)$	A'	A_g	A_g	A_1	A_g	A_1	A_1	A_1	A_1	A_1
$\alpha_{12}(xy)$	A'	A_g	A_g	A_1	B_{1g}	E	B_2	E_2	E	B_2
$\alpha_{13}(xz)$	A''	A_g	B_g	B_1	B_{2g}	E	E	E_1	E	E
$\alpha_{23}(yz)$	A''	A_g	B_g	B_2	B_{3g}	E	E	E_1	E	E

	D_6	$D_{3h}(C_{3h})$	$D_{4h}(C_{4h})$	$D_{6h}(C_{6h})$	D_{2d}	D_{3d}	S_4	S_6	T_d	O_h
M_x	E_1	E'	E_u	E_{1u}	E	E_u	E	E_u	T_2	T_{1u}
M_y	E_1	E'	E_u	E_{1u}	E	E_u	E	E_u	T_2	T_{1u}
M_z	A_2	A_2''	A_{2g}	A_{2u}	B_2	A_{2u}	A	A_u	T_2	T_{1u}
$\alpha_{11}(x^2)$	A_1, E_2	A', E'	A_{1g}, B_{1g}	A_{1g}, E_{2g}	A_1, B_1	A_{1g}, E_g	A, B	A_g, E_g	A_1, E	A_{1g}, E_g
$\alpha_{22}(y^2)$	A_1, E_2	A', E'	A_{1g}, B_{1g}	A_{1g}, E_{2g}	A_1, B_1	A_{1g}, E_g	A, B	A_g, E_g	A_1, E	A_{1g}, E_g
$\alpha_{33}(z^2)$	A_1	A_1'	A_{1g}	A_{1g}	A_1	A_{1g}	A	A_g	A_1, E	A_{1g}, E_g
$\alpha_{12}(xy)$	E_2	E'	B_{2g}	E_{2g}	B_2	E_g	B	E_g	T_2	T_{2g}
$\alpha_{13}(xz)$	E_1	E''	E_g	E_{1g}	E	E_g	E	E_g	T_2	T_{2g}
$\alpha_{23}(yz)$	E_1	E''	E_g	E_{1g}	E	E_g	E	E_g	T_2	T_{2g}

注：C_2，D_2 与 C_{2h}，D_{2h} 同，只是去掉了下标 g 和 u；C_3，C_4，C_6 与 C_{3h}，C_{4h}，C_{6h} 同，但略去了 A，B 的下标 1，2；T 与 T_d 同，但略去 A_1，T_2 的下标 1，2；O 与 O_h 同，但略去下标 g 和 u。

就必须考虑极化的非线性效应。计入电矢量的高次项对极化的贡献后

$$P_i = \sum_i \alpha_{ij}E_j + \sum_{jk} \alpha_{ijk}E_jE_k + \sum_{jkl} \alpha_{ijkl}E_jE_kE_l. \quad (2.13\text{-}11)$$

α_{ijk}, α_{ijkl} 与 α_{ij} 有不同的变换性质，跃迁的情况变得非常复杂，出现了诸如倍频、差频、混频、帕克尔(Pockel)效应等许多目前非线性光学中感兴趣的问题。这些问题将在介绍空间群后再来讨论。

§ 2.14 振动波函数的对称性

除去基频激发态外，还存在倍频、组频振动状态。如要讨论倍频和组频的问题，必须知道有关振动态的波函数的对称性。本节就来介绍组频、倍频和一般激发态的波函数的对称性。

2.14.1 组频能态波函数的对称性

如不止一个正则坐标相应的量子数为 1，则这种状态称组频。例如 $n_k = 1$ $n_l = 1$ 其他 $n_j = 0$，则振动波函数可表示为

$$\psi_v = NUQ_kQ_l.$$

式中 N 为常数，

$$U = \exp\left[\sum_{i=1}^{3N-6}\left(-\frac{\omega_i Q_i^2}{\hbar}\right)\right]. \quad (2.14\text{-}1)$$

可以证明指数 $\sum_i \left(-\frac{\omega_i}{\hbar}Q_i^2\right)$ 与势能 $V = \sum_i \frac{1}{2}\omega_i^2Q_i^2$ 有相同的变换性质，因而 U 在对称操作下不变。

(1) 如果 ω_k 与 ω_l 是非简并的，则

$$\left.\begin{aligned} \hat{P}_RQ_k &= \chi^k(R)Q_k, \\ \hat{P}_RQ_l &= \chi^l(R)Q_l. \end{aligned}\right\} \quad (2.14\text{-}2)$$

R 为分子所属群 G 的操作，因此在 R 作用下，波函数将依下面变换性质改变：

$$\hat{P}_R\psi = \chi^k(R)\chi^l(R)\psi,$$

即此时组频能级波函数依直接乘积 $D^k \otimes D^l$ 变换，D^k 和 D^l 是 Q_k 与 Q_l 所属的不可约表示. 在非简并情形下 D^k，D^l 都是一维表示，也就是特征标 χ^k，χ^l.

(2) 如果 ω_l 是不简并的，而 ω_k 是二度简并的，则有两个组频波函数与此能态相应，

$$\left.\begin{aligned}\psi_a &= N \cup Q_{ka} Q_l,\\ \psi_b &= N \cup Q_{kb} Q_l.\end{aligned}\right\} \tag{2.14-3}$$

设在 R 作用下 Q_{ka} 与 Q_{kb} 的变换性质为

$$\hat{P}_R \begin{pmatrix} Q_{ka} \\ Q_{kb} \end{pmatrix} = \widetilde{D^k(R)} \begin{pmatrix} Q_{ka} \\ Q_{kb} \end{pmatrix},$$

其中 $D^k(R)$ 为二维不可约表示. 而 Q_l 则按一维不可约表示变换:

$$\hat{P}_R Q_l = \chi^l(R) Q_l,$$

则 ψ_a 和 ψ_b 在 R 作用下的变换性质可表为

$$\hat{P}_R \begin{pmatrix} \psi_a \\ \psi_b \end{pmatrix} = \widetilde{\chi^l(R) D^k(R)} \begin{pmatrix} \psi_a \\ \psi_b \end{pmatrix} = \widetilde{D'(R)} \begin{pmatrix} \psi_a \\ \psi_b \end{pmatrix}. \tag{2.14-4}$$

这个变换 $D'(R)$ 的特征标为

$$\chi'(R) = \chi^l(R)(D_{aa} + D_{bb}) = \chi_R^l \chi_R^k, \tag{2.14-5}$$

式中

$$\chi_R^k = D_{aa} + D_{bb}.$$

(2.14-5) 式表明，此组频能级所属表示 D' 的特征标 χ'，为对应的正则坐标所属不可约表示特征标的乘积 $\chi^l(R)\chi^k(R)$. 这个表示 D' 一般是可约的，可依以前的方法将 D' 简约成分子所属点群的不可约表示.

下面以 T_d 群为例来说明. 如有依 e 及 t_2 变换的简正频率组成的组频能级，e 是二度简并的，t_2 是三度简并的. 组频能级的特征标与 T_d 特征标表如表 2.14-1 所示.

根据简约规则得

$$D(t_2) \otimes D(e) = t_1 \oplus t_2. \tag{2.14-6}$$

事实上这一结果表明，具有 e 对称的频率为 ω_l 的两个态 ψ_{al}，ψ_{bl}，

表 2.14-1

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$
a_1	1	1	1	1	1
a_2	1	1	1	−1	−1
e	2	−1	2	0	0
t_1	3	0	−1	−1	1
t_2	3	0	−1	1	−1
$D(t_2)\otimes D(e)$	6	0	−2	0	0

和具有 t_2 对称的频率为 ω_k 的三个态 ψ_{ak}, ψ_{bk} ,ψ_{ck} 之间可组合成六个态

$$\psi_{al}\psi_{ak},\ \psi_{bl}\psi_{ak},\ \psi_{al}\psi_{bk},\ \psi_{bl}\psi_{bk},\psi_{al}\psi_{ck} \text{ 和 } \psi_{bc}\psi_{ck}$$

这 6 个态可组成一个 6 维表示的基矢，但是通过适当的线性组合后又可以分成两组. 在 T_d 群的对称操作作用下，某一组内的基矢只能够在同一组内变换. 这两组基矢中一组的对称性是 t_1，另一组的对称性则是 t_2.

2.14.2 倍频能级波函数的对称性

如前所述 $n_k = 0$, $(k \neq j)n_j = 1$,则这种激发是基本激发,涉及的频率是 ω_j,ω_j 称为基频. 如 $n_j > 1$,$n_k = 0(k \neq j)$, 则有几个频率为 ω_j 的量子被吸收,这种现象称为 n_j 度倍频. 下面讨论倍频波函数的对称性质.

(一) ω_j 非简并

对 n 度倍频，根据前面的类似讨论可知，显然波函数将依 Q_j^n 变换. 由于 ω_j 非简并,在群 G 中的操作 R 作用下

$$\hat{P}_R Q_j = \pm Q_j.$$

因此,在使 Q_j 不变的操作作用下，Q_j^n 也不变，而在使 Q_j 变号的操作作用下，

$$\left.\begin{aligned} \hat{P}_R Q_j^n &= Q_j \quad n \text{ 为偶数}, \\ \hat{P}_R Q_j^n &= -Q_j \quad n \text{ 为奇数}. \end{aligned}\right\} \tag{2.14-7}$$

以上说明偶倍频的态属于偶表示，奇倍频的态属于奇表示，与基频激发态有相同的变换性质.

（二）简并情况

如果 ω_j 是 f 度简并，且总共有 n 个频率为 ω_j 的量子激发，则倍频态的简并度是

$$C_n^{f+n-1}=\frac{(f+n-1)!}{n!(f-1)!}. \tag{2.14-8}$$

故对于 2 度简并的态，n 度倍频态的简并是 $\frac{(2+n-1)!}{n!}=(n+1)$，而对于 3 度简并的态，$n$ 度倍频态的简并度是

$$\frac{(n+1)(n+2)}{2}.$$

下面以 2 度简并的二度倍频和三度倍频来说明.

令 $Q_{j1}Q_{j2}$ 代表两个相应的简正坐标. 如考虑二度倍频，则涉及如下三种波函数：

$$\left.\begin{aligned}&\psi_{20}\sim H_2(Q_{j1}),\\&\psi_{11}\sim H_1(Q_{j1})H_1(Q_{j2}),\\&\psi_{02}\sim H_2(Q_{j2}).\end{aligned}\right\} \tag{2.14-9}$$

由厄密多项式的性质可以证明，其变换性质与宗量最高次幂的变换性质相同，因此 $H_2(Q_{j1})$，$H_1(Q_{j1})\ H_1(Q_{j2})$ 和 $H_2(Q_{j2})$ 的变换性质分别与 Q_{j1}^2，$Q_{j1}Q_{j2}$ 和 Q_{j2}^2 相同.

先求以这三个函数为基矢的表示的特征标. 设在对称操作作用下，二度简并的简正坐标按如下变换：

$$\left.\begin{aligned}\hat{P}_RQ_{j1}=R_{11}Q_{j1}+R_{21}Q_{j2},\\\hat{P}_RQ_{j2}=R_{12}Q_{j1}+R_{22}Q_{j2},\end{aligned}\right\} \tag{2.14-10}$$

R_{ij} 为二维不可约表示矩阵元. 由此可得

$$\hat{P}_R\begin{pmatrix}Q_{j1}^2\\Q_{j1}Q_{j2}\\Q_{j2}^2\end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix} R_{11}^2 & 2R_{11}R_{21} & R_{21}^2 \\ R_{11}R_{12} & R_{11}R_{22}+R_{21}R_{12} & R_{21}R_{22} \\ R_{12}^2 & 2R_{22}R_{12} & R_{22}^2 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} Q_{j1}^2 \\ Q_{j1}Q_{j2} \\ Q_{j2}^2 \end{pmatrix}. \quad (2.14\text{-}11)$$

这个表示的特征标

$$\chi(R) \equiv \chi_2(R) = R_{11}^2 + R_{22}^2 + R_{11}R_{22} + R_{21}R_{12} \quad (2.14\text{-}12)$$

式中特征标加一下标以表明倍频的度数。

同理

$$\begin{aligned} \hat{P}_{R^2}Q_{j1} &= \hat{P}_R\hat{P}_R Q_{j1} = (R_{11}^2 + R_{21}R_{12})Q_{j1} \\ &\quad + (R_{11}R_{21} + R_{21}R_{22})Q_{j2}, \\ \hat{P}_{R^2}Q_{j2} &= (R_{12}R_{11} + R_{22}R_{12})Q_{j1} \\ &\quad + (R_{22}^2 + R_{12}R_{21})Q_{j2}, \\ \chi_1(R^2) &= R_{11}^2 + R_{22}^2 + 2R_{12}R_{21}. \end{aligned} \quad (2.14\text{-}13)$$

对于基频态，只有两个波函数 ψ_{10} 及 ψ_{01}，分别具有 Q_{j1} 及 Q_{j2} 的变换性质，以 ψ 作基矢得到表示的特征标

$$\chi_1(R) = R_{11} + R_{22}. \quad (2.14\text{-}14)$$

由(2.14-2)(2.14-13)及(2.14-14)诸式，可得到

$$\chi_2(R) = \frac{1}{2}[\chi_1(R)\chi_1(R) + \chi_1(R^2)], \quad (2.14\text{-}15)$$

即可由 $\chi_1(R)$ 及 $\chi_1(R^2)$ 求出 $\chi_2(R)$。

至于三度倍频涉及下面四种波函数

$$\left.\begin{aligned} \psi_{30} &\sim H_3(Q_{j1}) \sim Q_{j1}^3, \\ \psi_{21} &\sim H_2(Q_{j1})H_1(Q_{j2}) \sim Q_{j1}^2Q_{j2}, \\ \psi_{12} &\sim H_1(Q_{j1})H_2(Q_{j2}) \sim Q_{j1}Q_{j2}^2, \\ \psi_{03} &\sim H_3(Q_{j3}) \sim Q_{j2}^3. \end{aligned}\right\} \quad (2.14\text{-}16)$$

如用上列三度倍频的四个波函数作基矢，则在 R 操作下，变换性质可表示为

$$\hat{P}_R\begin{pmatrix} Q_{j1}^3 \\ Q_{j1}^2Q_{j2} \\ Q_{j1}Q_{j2}^2 \\ Q_{j2}^3 \end{pmatrix}$$

$$
=\begin{pmatrix}
R_{11}^3 & 3R_{11}^2R_{21} & 3R_{11}R_{21}^2 & R_{21}^3 \\
R_{11}^2R_{12} & 2R_{11}R_{12}R_{21}+R_{11}^2R_{22} & 2R_{11}R_{21}R_{22}+R_{12}R_{21}^2 & R_{21}^2R_{22} \\
R_{12}^2R_{11} & 2R_{11}R_{12}R_{22}+R_{12}^2R_{21} & 2R_{12}R_{21}R_{22}+R_{22}^2R_{11} & R_{22}^2R_{21} \\
R_{12}^3 & 3R_{12}^2R_{22} & 3R_{12}R_{22}^2 & R_{22}^3
\end{pmatrix}
\begin{pmatrix}
Q_{j1}^3 \\ Q_{j1}^2Q_{j2} \\ Q_{j1}Q_{j2}^2 \\ Q_{j2}^3
\end{pmatrix}. \tag{2.14-17}
$$

这个表示的特征标为

$$
\begin{aligned}
\chi(R)=\chi_3(R) &= R_{11}^3+R_{22}^3+2R_{12}R_{21}(R_{11}+R_{22}) \\
&\quad + R_{11}R_{22}(R_{11}+R_{22}) \\
&= (R_{11}+R_{22})(R_{11}R_{22}+2R_{12}R_{21}) \\
&\quad + R_{11}^3+R_{22}^3.
\end{aligned} \tag{2.14-18}
$$

同理

$$
\begin{aligned}
\hat{P}_{R^3}Q_{j1} &= (R_{11}^3+2R_{12}R_{21}R_{11}+R_{12}R_{21}R_{22})Q_{j1} \\
&\quad + (R_{11}^2R_{21}+R_{12}R_{21}^2+R_{11}R_{21}R_{22}+R_{22}^2R_{21})Q_{j2}, \\
\hat{P}_{R^3}Q_{j2} &= (R_{12}R_{11}^2+R_{11}R_{22}R_{12}+R_{22}^2R_{12}+R_{12}^2R_{21})Q_{j1} \\
&\quad + (R_{12}R_{21}R_{11}+2R_{22}R_{12}R_{21}+R_{22}^3)Q_{j2},
\end{aligned}
$$

$$
\chi_1(R^3)=R_{11}^3+R_{22}^3+3R_{12}R_{21}(R_{11}+R_{22}), \tag{2.14-19}
$$

即

$$
\chi_3(R)=\frac{1}{2}\left[\chi_1(R)\chi_2(R)+\chi_1(R^3)\right]. \tag{2.14-20}
$$

可将上述结果推广到二度简并态的 n 度倍频态:

$$
\chi_n(R)=\frac{1}{2}\left[\chi_1(R)\chi_{n-1}(R)+\chi_1(R^n)\right]. \tag{2.14-21}
$$

对于三度简并态的 n 度倍频,可以证明

$$
\begin{aligned}
\chi_n(R)=\frac{1}{3}\Big\{&2\chi_1(R)\chi_{n-1}(R)+\frac{1}{2}\left[\chi_1(R^2)\right. \\
&\left.-\chi_1^2(R)\right]\chi_{n-1}(R)+\chi_1(R^n)\Big\},
\end{aligned} \tag{2.14-22}
$$

并且规定 $\chi_0(R)=1$;$\chi_m(R)=0$,$(m<0)$。

这里限于篇幅就不再去详细证明，读者可查阅有关的参考文献.

下面就以 CH_4 的二度简并态为例，讨论 $n = 2, 3, 4$ 的情况. CH_4 属于 T_d 群，二度简并态属表示 e，在表 2.14-2 中先列出倍频中所涉及的对称操作和特征标.

表 2.14-2

对称操作 R	E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$
R^2	E	C_3	E	E	C_2
R^3	E	E	C_2	σ_d	S_4
R^4	E	C_3	E	E	E
不可约表示 e 的特征标 $\chi(R)$	2	−1	2	0	0
$\chi(R^2)$	2	−1	2	2	2
$\chi(R^3)$	2	2	2	0	0
$\chi(R^4)$	2	−1	2	2	2

由上表可用如下公式算出 $\chi_2(R)$，$\chi_3(R)$ 和 $\chi_4(R)$：

$$\chi_2(R) = \frac{1}{2}\{\chi_1(R)\chi_1(R) + \chi_1(R^2)\},$$

$$\chi_3(R) = \frac{1}{2}[\chi_1(R)\chi_2(R) + \chi_1(R^3)],$$

$$\chi_4(R) = \frac{1}{2}[\chi_1(R)\chi_3(R) + \chi_1(R^4)].$$

结果列于表 2.14-3，表中的右方还列出了有关表示的简约结果.

表 2.14-3

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$	简　约
$\chi_2(R)$	3	0	3	1	1	$a_1 \oplus e$
$\chi_3(R)$	4	1	4	0	0	$a_1 \oplus a_2 \oplus e$
$\chi_4(R)$	5	−1	5	1	1	$a_1 \oplus 2e$

2.14.3 一般振动态的对称性

通过前面的讨论，现在可以对于一般的振动激发态波函数的对称性进行讨论. 仍以 CH_4 为例，用 § 2.12 的方法可以证明其振动模式为 $a_1 \oplus e \oplus 2t_2$，如设 a_1 模式是二度激发，e 模是基本激发，一个 t_2 模是基本激发，而另一个 t_2 模式是二度激发，即

$$i = 1:\ a_1,\ n_1 = 2;$$
$$i = 2:\ e,\ n_2 = 1;$$
$$i = 3:\ t_2,\ n_3 = 1;$$
$$i = 4:\ t_2,\ n_4 = 2.$$

在表 2.14-4 中列出了与 t_2 模式有关的特征标.

表 2.14-4

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$
$\chi(R)$	3	0	−1	1	−1
$\chi(R^2)$	3	0	3	3	−1
$\chi_2(R)$	6	0	2	2	0

由表 2.14-1 和表 2.14-4 可得

$$D_2^{a_1} = a_1,$$
$$D_2^{t_2} = a_1 \oplus e \oplus t_2.$$

这里下标 2 代表倍频度 n，如 $n = 1$ 则可略去. 波函数依表示

$$D = D_2^{a_1} \otimes D^e \otimes D^{t_2} \otimes D_2^{t_2}$$
$$= a_1 \otimes e \otimes t_2 \otimes (a_1 \oplus e \oplus t_2)$$
$$= e \otimes t_2 \oplus e \otimes t_2 \otimes e \oplus e \otimes t_2 \otimes t_2,$$

变换，但

$$e \otimes t_1 = e \otimes t_2 = t_1 \oplus t_2, \quad (2.14\text{-}23a)$$
$$t_1 \otimes t_2 = a_2 \oplus e \oplus t_1 \oplus t_2, \quad (2.14\text{-}23b)$$
$$t_2 \otimes t_2 = a_1 \oplus e \oplus t_1 \oplus t_2. \quad (2.14\text{-}23c)$$

因此

$$\begin{aligned} D &= t_1 \oplus t_2 \oplus (t_1 \oplus t_2) \otimes e \oplus (t_1 + t_2) \otimes t_1 \\ &= t_1 \oplus t_2 \oplus 2(t_1 \oplus t_2) \oplus (a_2 \oplus e \oplus t_1 \oplus t_2) \\ &\quad \oplus (a_1 \oplus e \oplus t_1 \oplus t_2), \end{aligned}$$

$$D = a_1 \oplus a_2 \oplus 2e \oplus 5t_1 \oplus 5t_2. \qquad (2.14\text{-}23d)$$

2.14.4 非简谐项的影响

如果在势能的展开项中计入位移的三次项

$$V = V_0 + \frac{1}{2}\sum_i \sum_j b_{ij} q_i q_j + \frac{1}{3!}\sum_i \sum_j \sum_k b_{ijk} q_i q_j q_k + \cdots, \qquad (2.14\text{-}24)$$

则振动是非简谐的，此时不可能把振动分解成独立的简正振动，简正振动之间将有相互耦合．但是，可将非谐项看成微扰，用微扰理论来讨论非谐项对振动态的影响．令

$$\hat{H}' = \frac{1}{3!}\sum\sum\sum b_{ijk} q_i q_j q_k + \cdots, \qquad (2.14\text{-}25)$$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'. \qquad (2.14\text{-}26)$$

如果 $\hat{H}_0$ 属于 G，$\hat{H}$ 也属于 G，则 $\hat{H}'$ 在群 G 的操作作用下不变，因此 $\hat{H}'$ 属于 G 的不变的不可约表示．因此，只有当 $D^{n_i *}(Q_i) \otimes D^{n_j}(Q_j)$ 中有 D^1 时，矩阵元 $\int \psi_{n_i}^* \hat{H}' \psi_{n_j} d\tau$ 才不等于零，D^1 为 G 的不变表示．由此可见，计入非谐项后，只能引起对称性相同的态之间的耦合．也就是说，非谐项不改变振动态的对称性．但是，显然非谐项将使简并振动的倍频态的简并度发生变化．

§ 2.15 原子振动-电子相互作用，杨-特勒 (Jahn-Teller) 效应

对于多原子分子，原子的振动与电子运动有比较强的相互作

用. 由于原子的振动,可能使电子态的简并度发生变化,也可能引起原来禁戒的跃迁.

2.15.1 电子-原子振动相互作用对电子跃迁的影响

设

$$\Psi = \psi_e \psi_v, \tag{2.15-1}$$

ψ_e 代表电子的波函数,ψ_v 则代表振动波函数. ψ_e 满足电子运动的薛定谔方程

$$\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e, \tag{2.15-2}$$

其中 $\hat{H}_e$ 和 E_e 为电子的哈密顿算符和能量. 当原子核振动时, 电子的哈密顿量将发生变化,

$$\hat{H}_e = \hat{H}_e^0 + \sum_i \left(\frac{\partial \hat{H}_e}{\partial Q_i}\right)_0 Q_i + \cdots = \hat{H}_e^0 + \hat{H}_e'. \tag{2.15-3}$$

设较高的电子能态(设为 ψ_m^0) 将受到微扰项的影响,

$$\psi_e' = \psi_m^0 + \sum_{k \neq m} C_{mk} \psi_k^0, \tag{2.15-4}$$

式中的 $\psi_1^0, \psi_2^0, \cdots, \psi_k^0, \cdots$ 是不计入原子振动时薛定谔方程的解. 下面我们讨论计入原子核运动后对跃迁几率的影响. 为简单起见, 在讨论中不计入简并的情况. 跃迁矩阵元

$$\begin{aligned} &\int \Psi_{ev}'^* \boldsymbol{M}_e \Psi_{ev}'' d\tau \\ &= \int \psi_e'^* \boldsymbol{M}_e \psi_e'' d\tau_e \int \psi_v'^* \psi_v'' d\tau_v \\ &= \boldsymbol{R}_e \int \psi_v'^* \psi_v'' d\tau, \end{aligned} \tag{2.15-5}$$

式中 $\boldsymbol{R}_e \equiv \int \psi_e'^* \boldsymbol{M}_e \psi_e'' d\tau_e$. 如设 $\psi_e'' = \psi_1^0$, 则跃迁矩阵元

$$\begin{aligned} &\int \psi_e'^* \boldsymbol{M}_e \psi_e'' d\tau_e \\ &= \int \psi_m^{0*} \boldsymbol{M}_e \psi_1^0 d\tau_e + \sum_{k \neq m} C_{mk}^* \int \psi_k^{0*} \boldsymbol{M}_e \psi_1^0 d\tau_e. \end{aligned}$$

如果右边第一项是零,则在不计入原子核运动时, 跃迁是禁戒的; 但是,计入原子的振动后,第二项可能不等于零. 根据微扰理论

$$C_{mk} = \frac{1}{E_m^0 - E_k^0} \int \psi_k^{0*} \hat{H}_e' \psi_m^0 d\tau_e,$$

只要 $C_{mk} \neq 0$ 和 $\int \psi_k^{*0} M_l \psi_e'' d\tau_e \neq 0$,这种跃迁就是许可的,好象在晶体中计入电子与声子耦合后可能产生新的跃迁.

2.15.2 杨-特勒 (Jahn-Teller) 效应

如有一计入非谐项的分子的电子处于简并态，则这个分子将会发生畸变,进入一个对称性较低的状态,而使简并度降低. 这种效应称为杨-特勒 (Jahn-Teller) 效应.

仍用简并的微扰方法来说明这一效应,有关的矩阵元

$$\int \psi_p^{*0} \hat{H}' \psi_q^0 d\tau_e$$

代表原子振动对电子态的影响，$d\tau_e$ 表示对电子坐标的积分，如果 ψ_p^0, ψ_q^0 是二度简并态的波函数,则计入振动后,将可能使简并性取消. 简并性下降要求积分 $\int \psi_p^{0*} H' \psi_q^0 d\tau$ 有异于零的值必须 $D^{e*} \otimes D^e$ 中有 $D(Q_i)$, D^e 代表二度简并的不可约表示.

图 2.15-1 说明了计入原子振动后，电子态简并的取消，能量将是 Q_i 的线性函数,从图中可看出当 $Q_i = 0$ 时,显然不是能量的最小值.

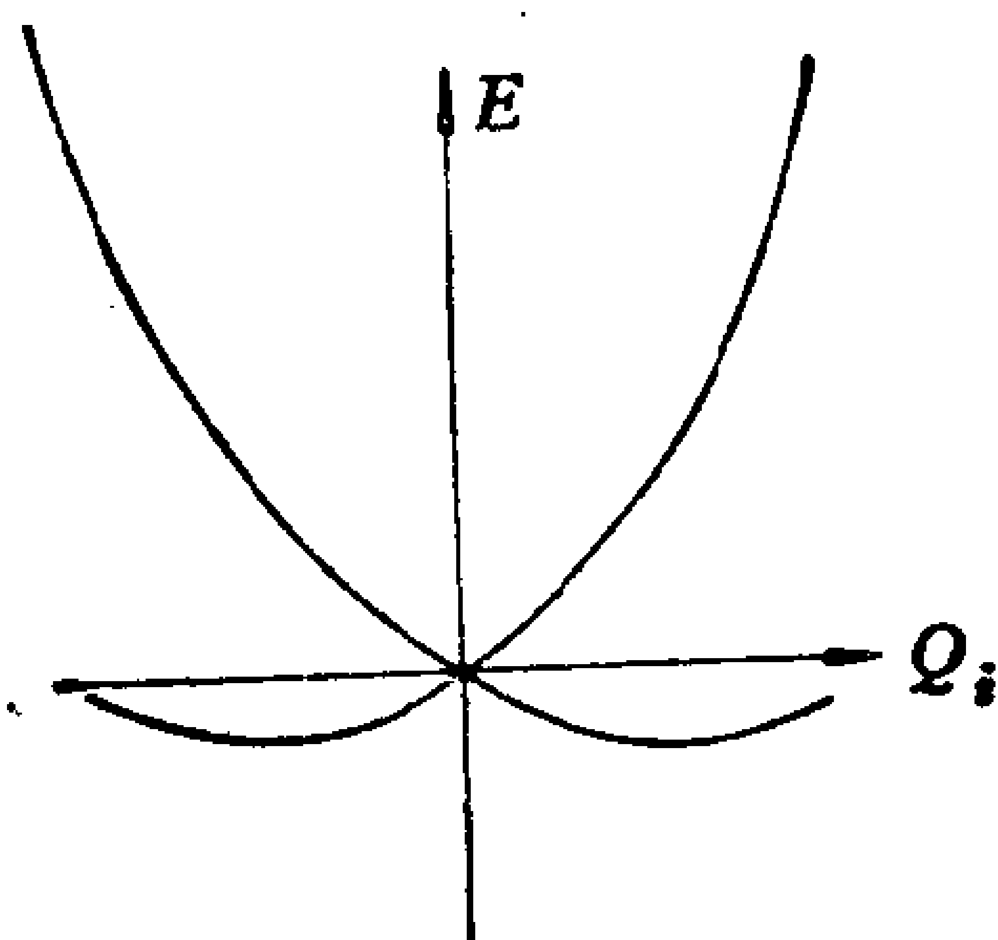


图 2.15-1 杨-特勒分裂

第二章习题

1. 证明 $x+y, x-y$ 按 D_3 的某个表示变换，具体写出表示矩阵.

2. 如 $F=x^2zg(r)$ 是 P_3 的某个表示的基函数，试找出其他的基函数，设 oz 是主轴. 用这些基函数组成的表示是可约的吗？ 如可约，试将此表示简约成不可约表示.

3. 取 ox 轴为主轴，试问函数 $\psi_1=y, \psi_2=z$ 按 D_4 群的哪一个不可约表示变换？两个粒子坐标的乘积 y_1y_2, y_1z_2, y_2z_1 和 z_1z_2 依什么表示变换？将此表示简约成 D_4 不可约表示的直接和.

4. 设 ox 轴为主轴，有函数 $\psi_1=x^2$, $\psi_2=y^2$, $\psi_3=z^2$, $\psi_4=x$, $\psi_5=y$, $\psi_6=z$ 和 $\psi_7=yz$.

(i) 试用这些基矢函数组成 D_4 的表示，并将其简约成不可约表示.

(ii) 找出 D_4 不可约表示的基矢.

5. 试以 $\psi(r_1,r_2,r_3)$ 为基矢，找出其他依排列群 P_3 变换的陪伴基矢，并利用 P_3 与 D_3 的同构性，试用投影算符找出 P_3 不可约表示的基矢.

6. 试讨论 $l=2$ 的态在具有 D_3 对称性的微扰势作用下简并度的变化情况.

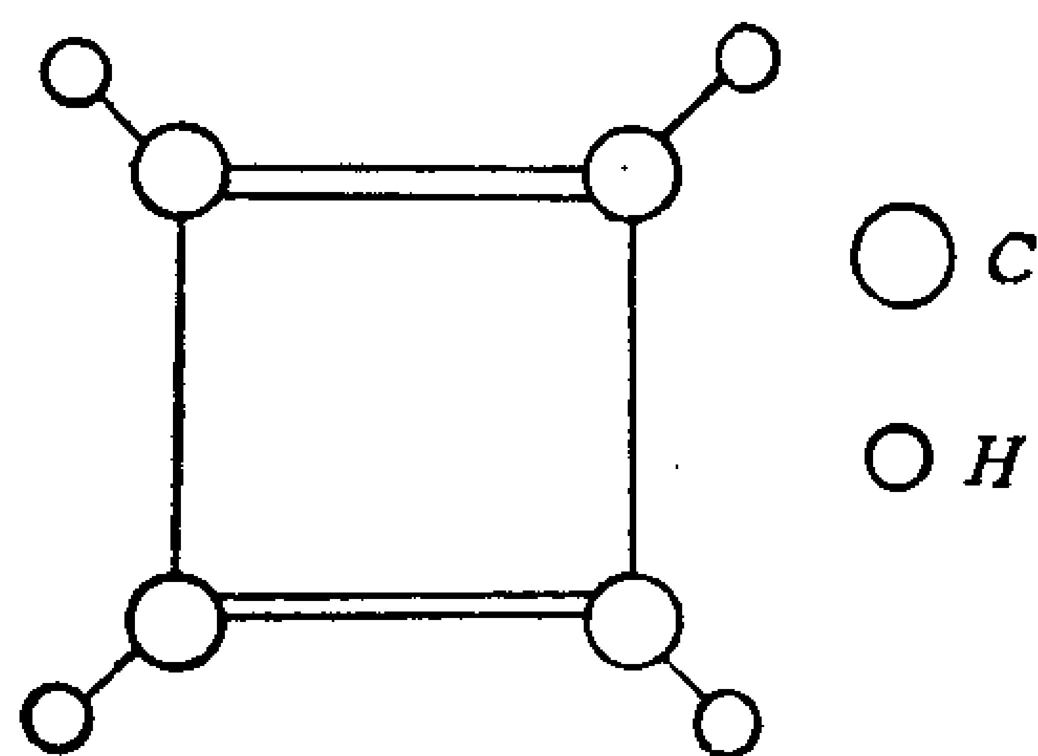
7. 试求 D^l 按 T_d 群不可约表示的简约.

8. 试求 D^l 按 D_{3h} 和 D_{4h} 不可约表示的简约.

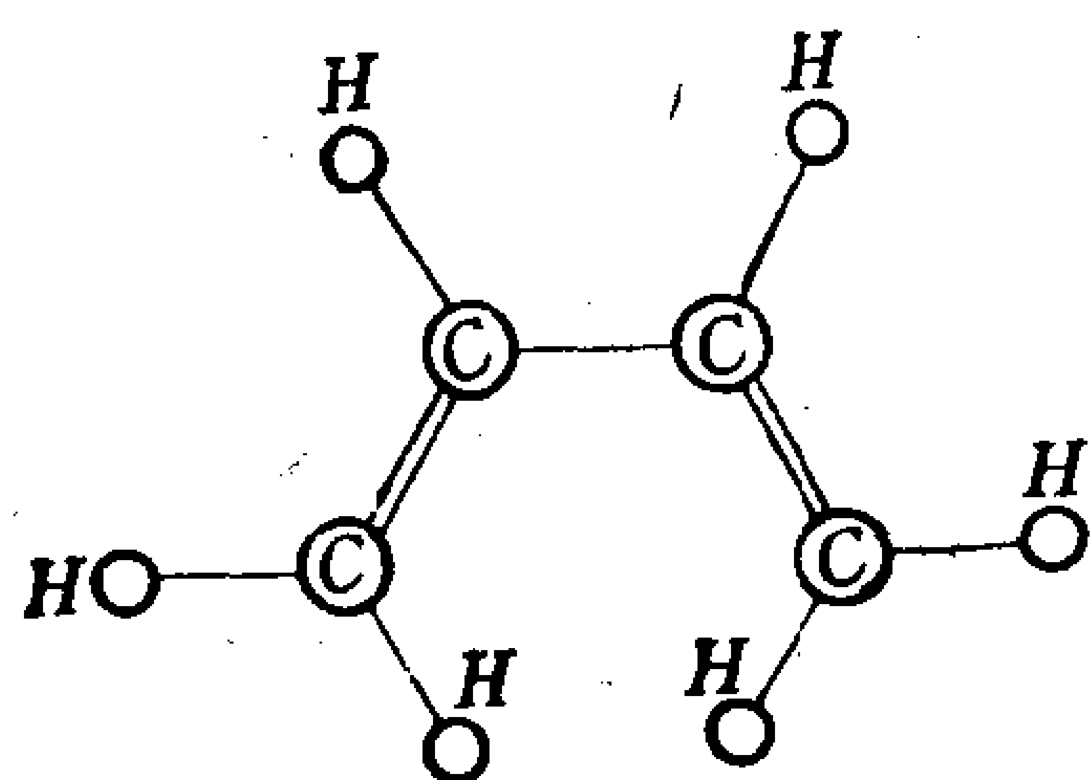
9. 试求具有 D_{4h} 对称性的平面 AB_4 (如 $AuCl_4^-$, BeF_4) 以及具有 O_h 对称性的 AB_6 型(例如 SF_6, PF_6^-) σ 键的不可约表示，并给出用 s, p, d 函数可组成的杂化轨道.

10. 试求 AB_4 型分子 π 轨道的不可约表示. 用哪些 s,p,d 的杂化轨道可组成 $\pi_{\parallel}$ 及 $\pi_{\perp}$ 键？

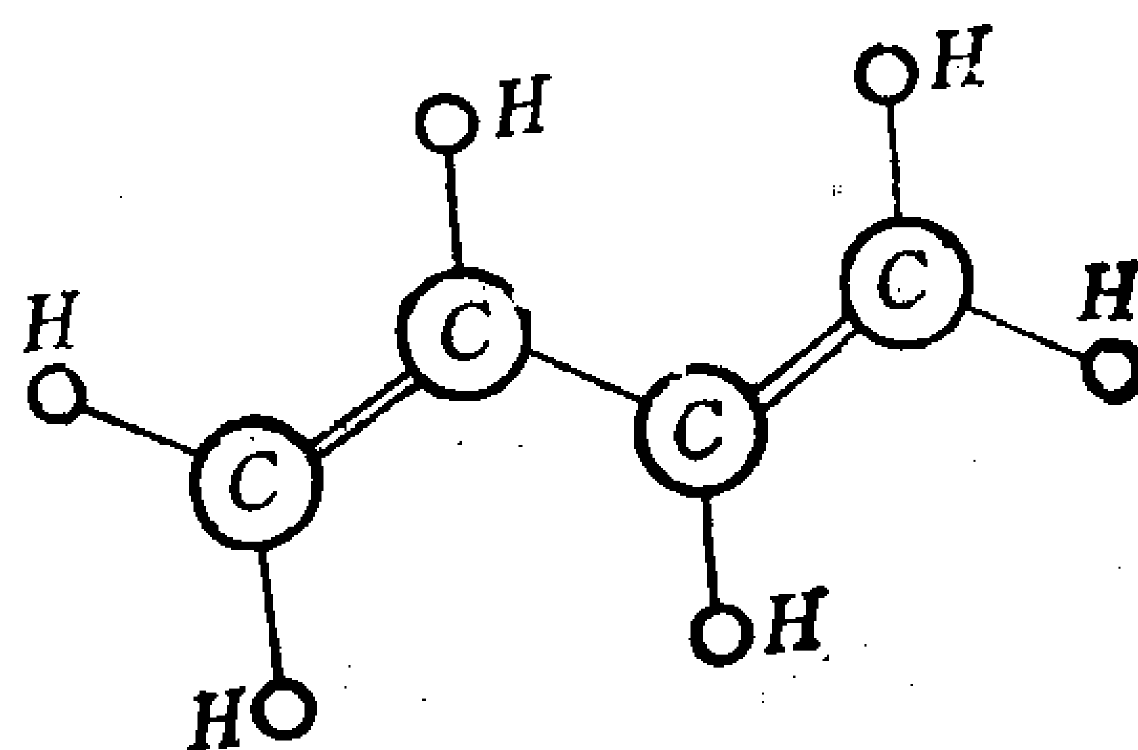
11. 试计算环丁烯 C_4H_4 的 π 电子的分子轨道以及有关的能量.



12. C_4H_6 具有如图所示的顺式(Cis)与反式(Trans)两种结



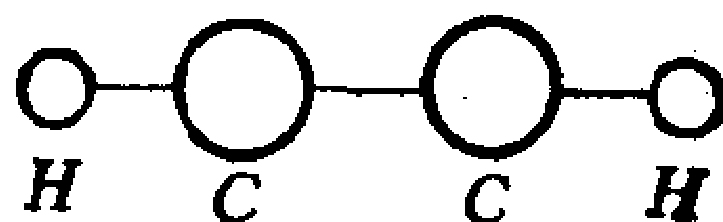
顺式(Cis)



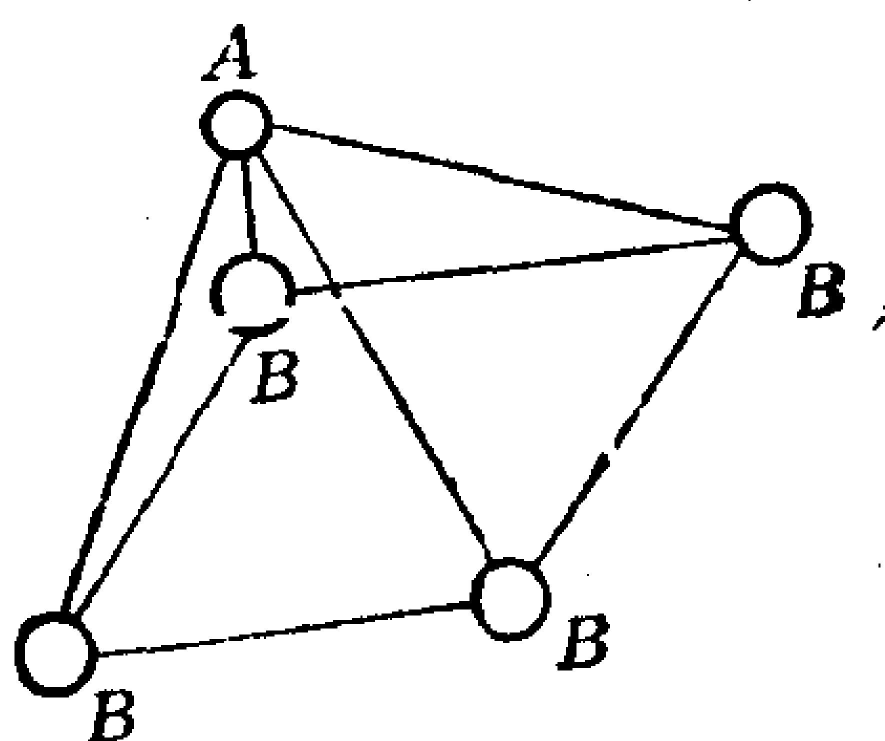
反式(Trans)

构，试说明两种结构的点群分别为 C_{2h} 与 C_{2v}，试求出与 π 电子有关的能量。

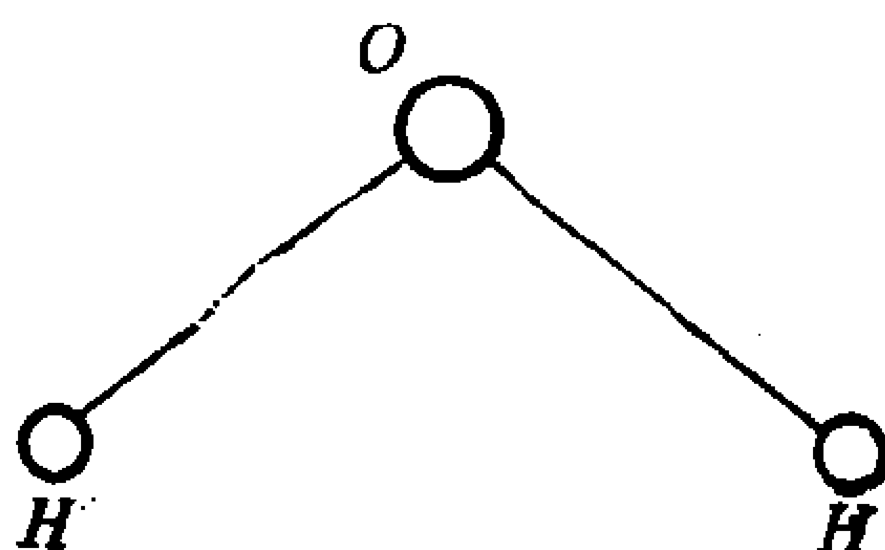
13. 试求乙炔 C_2H_2 的正则振动模式和正则坐标。



14. 试求图示 AB_4 型分子的正则振动模式。



15. 试求水分子 H_2O 的正则坐标与正则振动模式。



16. 如哈密顿量具有 D_4 对称性，试问本征态的简并性如何？ 在这一体系中，哪些状态之间的偶极跃迁是允许的？

参 考 文 献

[1] J. P. Elliott and P. G. Dawber, Symmetry in physics, vol. 1, Principles and Applications, The MacMillan Press LTD, 1979.

[2] G. Burns, Introduction to Group Theory with Applications, Academic Press, New York, 1977.

[3] E. B. Wilson, J. C. Decius, and P. C. Cross, Molecular Vibrations, Mc-Graw-Hill, New York, 1955.

[4] F. A. Cotton, Chemical Application of Group Theory 2nd ed., Wiley (Interscience), New York, 1976.

[5] V. Heine, Group Theory in Quantum Mechanics, Pergamon Press, Oxford, 1960.

[6] M. Hamermesh, Group Theory and its Applications to Physics Problems, Addison-Wesley, Massachusetts, 1962.

[7] J. C. D. Brand and J. C. Speakman, Molecular Structure, The Physical Approach, Edward Arnold (Publisher) LTD, London, 1960.

[8] J. Bradley and A. P. Cracknell, The Methematical Tyeory, of Symmetry in Slids (Representation Theory for Point and Space Group).

第三章 完全转动群的不可约表示和角动量

在第二章中已介绍了完全转动群的特征标，但是没有涉及完全转动群元素的表示矩阵的描述. 为了进一步讨论有关离子和原子的一些问题，例如角动量耦合，顺磁性离子能级在磁场作用下的分裂，离子能级在晶体场中的分裂等等，本章将详细介绍完全转动群的不可约表示以及有关角动量的耦合问题.

§ 3.1 用欧勒角描述转动的完全转动群的不可约表示

在经典力学中已经熟知，任何正当转动都可用欧勒角 α,β,γ 来描述. 令坐标轴固定，而实体转动. 本节先讨论如何描述此转动，并给出相应的数学表达式. 任何转动都可由下面三个步骤完成：

（1）将实体绕 oz 轴转 γ 角，坐标是 (x,y,z) 的点转到(x',y',z'). 新旧坐标之间的关系可表示为

$$
\begin{aligned}
x' &= x\cos\gamma - y\sin\gamma, \\
y' &= x\sin\gamma + y\cos\gamma, \\
z' &= z.
\end{aligned}
\tag{3.1-1}
$$

显然，$0 \leqslant \gamma < 2\pi$.

（2）再将实体绕 oy 轴转 β 角，坐标为 (x', y', z') 的点转到 (x'', y'', z''). 转动前后坐标的关系为

$$
\begin{aligned}
x'' &= x'\cos\beta + z'\sin\beta, \\
y'' &= y', \\
z'' &= -x'\sin\beta + z'\cos\beta,
\end{aligned}
\tag{3.1-2}
$$

β 的范围是 $0\leqslant\beta \leqslant \pi$.

(3) 将实体绕 oz 轴转 α 角，坐标为 (x'', y'', z'') 的点变到 (x''', y''', z''')，二者的关系可表示为

$$x''' = x''\cos\alpha - y''\sin\alpha,$$
$$y''' = x''\sin\alpha + y''\cos\alpha,$$
$$z''' = z'', \tag{3.1-3}$$

α 的范围是 $0 \leqslant \alpha < 2\pi$.

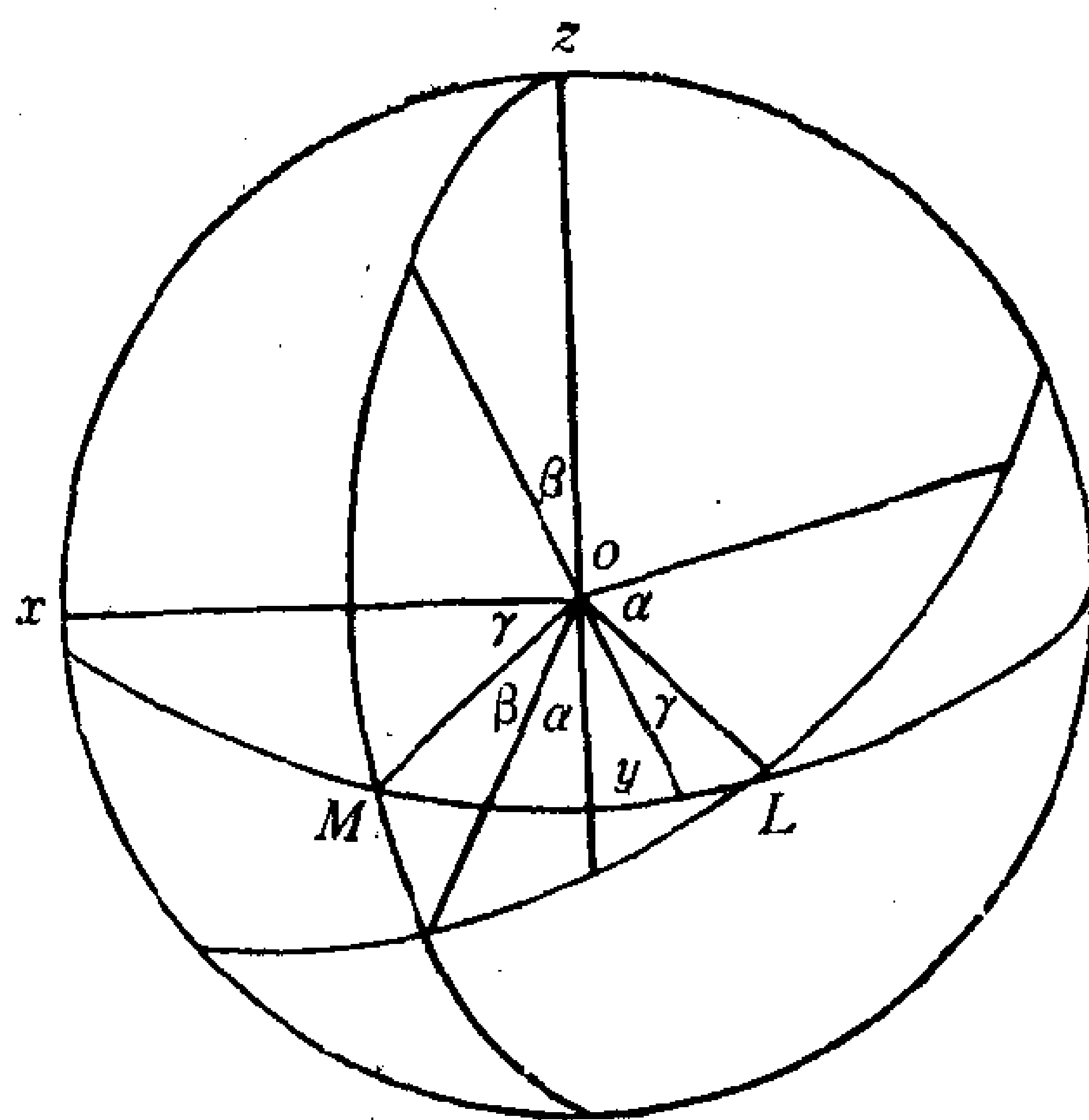


图 3.1-1

和前一章的符号相同，设

$$\begin{pmatrix} x''' \\ y''' \\ z''' \end{pmatrix} = R \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix},$$

由式(3.1-1)、(3.1-2) 和 (3.1-3)可得到用α, β, γ表示的矩阵 R，α, β, γ即为熟知的欧勒角，如图 3.1-1 所示.

$$R(\alpha\beta\gamma) = \begin{pmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha & 0 \\ \sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\beta & 0 & \sin\beta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin\beta & 0 & \cos\beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\gamma & -\sin\gamma & 0 \\ \sin\gamma & \cos\gamma & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} \cos\alpha\cos\beta & -\sin\alpha & \cos\alpha\sin\beta \\ \sin\alpha\cos\beta & \cos\alpha & \sin\alpha\sin\beta \\ -\sin\beta & 0 & \cos\beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\gamma & -\sin\gamma & 0 \\ \sin\gamma & \cos\gamma & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} \cos\alpha\cos\beta\cos\gamma - \sin\alpha\sin\gamma & -\cos\alpha\cos\beta\sin\gamma - \sin\alpha\cos\gamma & \cos\alpha\sin\beta \\ \sin\alpha\cos\beta\cos\gamma + \cos\alpha\sin\gamma & -\sin\alpha\cos\beta\sin\gamma + \cos\alpha\cos\gamma & \sin\alpha\sin\beta \\ -\sin\beta\cos\gamma & \sin\beta\sin\gamma & \cos\beta \end{pmatrix}. \tag{3.1-4}$$

为了找出完全转动群的不可约表示，令 $\hat{P}_R$ 代表与转动 R 有关的算符，而以球谐函数 Y_{lm} 为基，得到

$$\hat{P}_R(\alpha\beta\gamma)\ Y_{lm} = \sum_{m'} D^l_{m'm}(\alpha\beta\gamma) Y_{lm'}, \tag{3.1-5}$$

$D^l_{m'm}(\alpha\beta\gamma)$ 就是所要求的完全转动群的不可约表示. 下面以 $l = 1$ 的情况作为例子来求出 $D^1(\alpha\beta\gamma)$. 由于任何球谐函数都可写成

$\frac{x^p y^q z^r}{r^l}$ $(p+q+r=l)$ 等多项式的线性组合，再由

$$\hat{P}_R Y_{lm}(\boldsymbol{r}) = Y_{lm}(R^{-1}\boldsymbol{r}),$$

即可求出有关的不可约表示．当 $l=1$ 时

$$\left.\begin{aligned}
Y_{11} &= -\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{i\varphi} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\frac{x+iy}{r},\\
Y_{10} &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{z}{r},\\
Y_{1-1} &= \sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{-i\varphi} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}}\frac{x-iy}{r}.
\end{aligned}\right\} \tag{3.1-6}$$

由于 $R^{-1}=\tilde{R}$，可得到

$$\begin{aligned}
\hat{P}_{R(\alpha\beta\gamma)}Y_{11} = &-\frac{1}{r}\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\{[(\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma - \sin\alpha\sin\gamma)x\\
&+(\sin\alpha\cos\beta\cos\gamma+\cos\alpha\sin\gamma)y-(\cos\gamma\sin\beta)z\\
&+i[(-\cos\alpha\cos\beta\sin\gamma-\sin\alpha\cos\gamma)x\\
&+(-\sin\alpha\cos\beta\sin\gamma+\cos\alpha\cos\gamma)y\\
&+(\sin\beta\sin\gamma)z]\}\\
=&\, e^{-i\alpha}\frac{1+\cos\beta}{2}e^{-i\gamma}Y_{11}+\frac{\sin\beta}{\sqrt{2}}e^{-i\gamma}Y_{10}\\
&+e^{i\alpha}\frac{1-\cos\beta}{2}e^{-i\gamma}Y_{1-1}.
\end{aligned} \tag{3.1-7a}$$

同理可证

$$\begin{aligned}
\hat{P}_{R(\alpha\beta\gamma)}Y_{10}(\boldsymbol{r}) = &\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{1}{r}[(\cos\alpha\sin\beta)x\\
&+(\sin\alpha\sin\beta)y+(\cos\beta)z]\\
=&-\frac{e^{-i\alpha}\sin\beta}{\sqrt{2}}Y_{11}+\cos\beta Y_{10}\\
&+\frac{e^{i\alpha}\sin\beta}{\sqrt{2}}Y_{1-1}.
\end{aligned} \tag{3.1-7b}$$

$$\hat{P}_{R(\alpha\beta\gamma)}Y_{1-1}(\boldsymbol{r}) = e^{-i\alpha}\frac{1-\cos\beta}{2}e^{i\gamma}Y_{11}$$

$$-\frac{\sin\beta}{\sqrt{2}}e^{i\gamma}Y_{10} + e^{i\alpha}\frac{1+\cos\beta}{2}e^{i\gamma}Y_{1-1}. \qquad (3.1\text{-}7c)$$

根据定义式(3.1-5)，可得

$$D^{1}(\alpha\beta\gamma)$$

$$= \begin{pmatrix} e^{-i\alpha}\frac{1+\cos\beta}{2}e^{-i\gamma} & -\frac{e^{-i\alpha}\sin\beta}{\sqrt{2}} & e^{-i\alpha}\frac{1-\cos\beta}{2}e^{i\gamma} \\ \frac{\sin\beta}{\sqrt{2}}e^{-i\gamma} & \cos\beta & -\frac{\sin\beta}{\sqrt{2}}e^{i\gamma} \\ e^{i\alpha}\frac{1-\cos\beta}{2}e^{-i\gamma} & \frac{e^{i\alpha}\sin\beta}{\sqrt{2}} & e^{i\alpha}\frac{1+\cos\beta}{2}e^{i\gamma} \end{pmatrix}.$$

(3.1-8)

由上面的计算显然可见，这种推导 $D^{l}(\alpha\beta\gamma)$ 的方法是比较繁复的，即使对于 $l=1$，运算也不简单．因此在下一节我们将介绍一个比较简单的方法，可以通过一个普遍的公式来求出 $D^{l}(\alpha\beta\gamma)$．

§ 3.2 二维幺正群

本节将证明可以找到一个与转动矩阵 $R(\alpha\beta\gamma)$ 相对应的二维幺正矩阵． 由于转动矩阵 $R(\alpha\beta\gamma)$ 组成完全转动群的不可约表示，本节也将证明相应的二维幺正矩阵也组成群，并将通过二维幺正群的不可约表示，得到 $D^{l}(\alpha\beta\gamma)$．

3.2.1 二维幺正幺模矩阵

设二维幺正矩阵的形式是

$$u = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}. \qquad (3.2\text{-}1)$$

根据幺正性的要求，

$$u^{+}u = uu^{+} = E, \qquad (3.2\text{-}2)$$

$$u^+u=\begin{pmatrix}a^* & c^*\\ b^* & d^*\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a & b\\ c & d\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix},$$

由此得到

$$\begin{aligned}&|a|^2+|c|^2=1,\ a^*b+c^*d=0,\\ &b^*a+d^*c=0,\quad |b|^2+|d|^2=1.\end{aligned}\tag{3.2-3a}$$

同理,由

$$uu^+=\begin{pmatrix}a & b\\ c & d\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a^* & c^*\\ b^* & d^*\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix}$$

得到

$$\begin{aligned}&|a|^2+|b|^2=1,\ ac^*+bd^*=0,\\ &ca^*+db^*=0,\quad |c|^2+|d|^2=1.\end{aligned}\tag{3.2-3b}$$

由于 u 不仅是么正的，而且也应是么模的，故要求行列式等于1:

$$\begin{vmatrix}a & b\\ c & d\end{vmatrix}=1,\ \text{即}\ ad-bc=1.\tag{3.2-3c}$$

要满足条件 (3.2-3a)、(3.2-3b) 及 (3.2-3c),需要

$$a^*=d,\ c=-b^*,$$

因此所要求的么正么模矩阵具有形式

$$u=\begin{pmatrix}a & b\\ -b^* & a^*\end{pmatrix}.\tag{3.2-4}$$

3.2.2 二维么正么模矩阵和坐标变换的关系

已知泡利自旋矩阵为

$$\sigma_x=\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix},\ \sigma_y=\begin{pmatrix}0 & -i\\ i & 0\end{pmatrix},\ \sigma_z=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}.$$

引入矩阵 h 作为 σ_x, σ_y, σ_z 的线性组合

$$h=\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{\sigma}=x\sigma_x+y\sigma_y+z\sigma_z=\begin{pmatrix}z & x-iy\\ x+iy & -z\end{pmatrix},\tag{3.2-5}$$

x, y, z 是线性组合的系数，令 x, y, z 都是实数,显然 h 是厄密矩阵,可作下列么正变换

$$h' = uhu^{-1}. \tag{3.2-6}$$

由于任何厄密矩阵的矩阵迹都不因么正变换而改变，而且厄密矩阵经么正变换后仍为厄密矩阵，因此可把 h' 表示为

$$h' = \begin{pmatrix} z' & x' - iy' \\ x' + iy' & -z' \end{pmatrix}. \tag{3.2-7a}$$

将式(3.2-6)代入后得到

$$\begin{pmatrix} z' & x' - iy' \\ x' + iy' & -z' \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} a & b \\ -b^* & a^* \end{pmatrix}\begin{pmatrix} z & x - iy \\ x + iy & -z \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a^* & -b \\ b^* & a \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} a & b \\ -b^* & a^* \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a^*z + b^*(x - iy) & -bz + a(x - iy) \\ a^*(x + iy) - b^*z & -b(x + iy) - az \end{pmatrix}.$$

由此得

$$h' = \begin{pmatrix} (ab^* + ba^*)x - i(ab^* - ba^*)y & (a^2 - b^2)x - i(a^2 + b^2)y \\ + (aa^* - bb^*)z, & - 2abz \\ (a^{*2} - b^{*2})x + i(a^{*2} + b^{*2})y & -(ab^* + a^*b)x + i(ab^* - ba^*)y \\ - 2a^*b^*z, & - (aa^* - bb^*)z \end{pmatrix}. \tag{3.2-7b}$$

将(3.2-7a)和(3.2-7b)式相比较，得

$$x' - iy' = (a^2 - b^2)x - i(a^2 + b^2)y - 2abz, \tag{3.2-8a}$$

$$x' + iy' = (a^{*2} - b^{*2})x + i(a^{*2} + b^{*2})y - 2a^*b^*z, \tag{3.2-8b}$$

$$z' = (ab^* + ba^*)x - i(ab^* - ba^*)y + (aa^* - bb^*)z. \tag{3.2-9a}$$

由式(3.2-8a)及(3.2-8b)可解出

$$x' = \frac{1}{2}(a^2 + a^{*2} - b^2 - b^{*2})x - \frac{i}{2}(a^2 + b^2 - a^* - b^{*2})y - (ab + a^*b^*)z, \tag{3.2-9b}$$

$$y' = \frac{i}{2}(a^2 - a^{*2} - b^2 + b^{*2})x + \frac{1}{2}(a^2 + a^{*2} + b^2 + b^{*2})y + i(a^*b^* - ab)z. \tag{3.2-9c}$$

设

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = R(u) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}, \qquad (3.2\text{-}10a)$$

由 (3.2-9a)、(3.2-9b) 和 (3.2-9c) 可得到

$$R(u) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(a^2 + a^{*2} - b^2 - b^{*2}) & -\frac{i}{2}(a^2 - a^{*2} + b^2 - b^{*2}) & -(ab + a^*b^*) \\ \frac{i}{2}(a^2 - a^{*2} - b^2 + b^{*2}) & \frac{1}{2}(a^2 + a^{*2} + b^2 + b^{*2}) & i(a^*b^* - ab) \\ ab^* + ba^* & -i(ab^* - ba^*) & aa^* - bb^* \end{pmatrix}. \qquad (3.2\text{-}10b)$$

由于厄密矩阵行列式的值不因么正变换而改变，即

$$x^2 + y^2 + z^2 = x'^2 + y'^2 + z'^2,$$

因此可将 x, y, z 作为实体上点的坐标，而 x'，y'，z' 则代表其经某种变换后的坐标．下面将说明适当选择 u 中的 a，b 和欧勒角 α，β，γ 的关系，可以使式 (3.2-10b) 所表示的 $R(u)$ 与式 (3.1-4)的 $R(\alpha,\beta,\gamma)$ 相同．

3.2.3 $R(u)$ 与 $R(\alpha,\beta,\gamma)$ 的关系

将式(3.1-1)改写成

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\gamma & -\sin\gamma & 0 \\ \sin\gamma & \cos\gamma & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = R(u) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}.$$

将上式与式 (3.2-10b) 所表示的 $R(u)$ 比较，得到

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{2}(a^2 + a^{*2} - b^2 - b^{*2}) &= \frac{1}{2}(a^2 + a^{*2} + b^2 + b^{*2}) \\ &= \cos\gamma, \\ \frac{i}{2}(a^2 - a^{*2} + b^2 - b^{*2}) &= \frac{i}{2}(a^2 - a^{*2} - b^2 + b^{*2}) \\ &= \sin\gamma, \end{aligned}\right\} \qquad (3.2\text{-}11)$$

$$\left.\begin{aligned} ab + a^*b^* &= 0, \\ aa^* - bb^* &= 1. \end{aligned}\right\}$$

由以上诸式得 $b^2 = b^{*2} = -b^{*2}$，因此 $b = 0$，$aa^* = 1$。设 $a = e^{i\theta}$，

$$\frac{i}{2}(a^2 - a^{*2}) = \frac{i}{2}(e^{i2\theta} - e^{-i2\theta}) = -\sin 2\theta = \sin\gamma,$$

因此

$$\theta = -\frac{\gamma}{2}, \quad a = e^{-\frac{i\gamma}{2}}.$$

由 $R(u) = R(\alpha\beta\gamma)$ 得到与此相对应的变换矩阵 u 为

$$u(00\gamma) = \begin{pmatrix} e^{-i\gamma/2} & 0 \\ 0 & e^{i\gamma/2} \end{pmatrix}. \tag{3.2-12a}$$

同理，与式(3.1-2)对应的变换也可写成

$$\begin{pmatrix} x'' \\ y'' \\ z'' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\beta & 0 & \sin\beta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin\beta & 0 & \cos\beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = R(u) \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix}.$$

将上式与式(3.2-10b)比较得

$$\frac{1}{2}(a^2 + a^{*2} - b^2 - b^{*2}) = \cos\beta = aa^* - bb^*,$$

$$\frac{1}{2}(a^2 + a^{*2} + b^2 + b^{*2}) = 1,$$

$$a^2 - a^{*2} - b^2 + b^{*2} = a^2 - a^{*2} + b^2 - b^{*2} = 0,$$

因此

$$a^2 = a^{*2}, \quad b^2 = b^{*2}, \quad a^2 + b^2 = 1,$$

$$-(ab + a^*b^*) = -(ab^* + ba^*) = \sin\beta,$$

$$a^*b^* - ab = ab^* - ba^* = 0.$$

由以上诸式得

$$a^2 - b^2 = \cos\beta, \quad a^2 + b^2 = 1,$$

$$a^2 = \cos^2\frac{\beta}{2}, \quad a = \cos\frac{\beta}{2}.$$

为了满足以上各式，可以证明必须取 $b = -\sin\frac{\beta}{2}$，

因此 $$R(u) = R(0\beta 0),$$

$$u(0\beta 0) = \begin{pmatrix} \cos\frac{\beta}{2} & -\sin\frac{\beta}{2} \\ \sin\frac{\beta}{2} & \cos\frac{\beta}{2} \end{pmatrix}. \qquad (3.2\text{-}12\text{b})$$

因为式(3.1-3)的形式与式（3.1-1）完全相同，因此不难得到和式(3.1-3)对应的变换为

$$R(u) = R(\alpha 00),\ u(\alpha 00) = \begin{pmatrix} e^{-i\alpha/2} & 0 \\ 0 & e^{i\alpha/2} \end{pmatrix}. \qquad (3.2\text{-}12\text{c})$$

将式(3.2-12a),(3.2-12b),(3.2-12c)三式相乘，就可得到与 $R(\alpha,\beta,\gamma)$相对应的二维么正么模矩阵 $u(\alpha,\beta,\gamma)$:

$$u(\alpha\beta\gamma) = \begin{pmatrix} e^{-i\frac{\alpha}{2}} & 0 \\ 0 & e^{i\frac{\alpha}{2}} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \cos\frac{\beta}{2} & -\sin\frac{\beta}{2} \\ \sin\frac{\beta}{2} & \cos\frac{\beta}{2} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} e^{-i\frac{\gamma}{2}} & 0 \\ 0 & e^{i\frac{\gamma}{2}} \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} e^{-\frac{i(\alpha+\gamma)}{2}}\cos\frac{\beta}{2} & -e^{\frac{i(\gamma-\alpha)}{2}}\sin\frac{\beta}{2} \\ e^{-i\frac{(\gamma-\alpha)}{2}}\sin\frac{\beta}{2} & e^{\frac{i(\alpha+\gamma)}{2}}\cos\frac{\beta}{2} \end{pmatrix}. \qquad (3.2\text{-}13)$$

与式(3.2-4)相比较得到

$$\left.\begin{aligned} a &= e^{-i\frac{(\alpha+\gamma)}{2}}\cos\frac{\beta}{2}, \\ b &= -e^{\frac{i(\gamma-\alpha)}{2}}\sin\frac{\beta}{2} \end{aligned}\right\}. \qquad (3.2\text{-}14)$$

3.2.4 与转动操作对应的二维么正么模矩阵组成群

如果 $u_1 = u(\alpha_1\beta_1\gamma_1)$，$u_2 = u(\alpha_2\beta_2\gamma_2)$ 是与 $R(\alpha_1\beta_1\gamma_1)$ 和 $R(\alpha_2\beta_2\gamma_2)$ 分别对应的二维么正么模矩阵，且

$$h' = u_1 h u_1^{-1},\ h'' = u_2 h' u_2^{-1},$$

则

$$h'' = u_2 h' u_2^{-1} = u_2 u_1 h u_1^{-1} u_2^{-1}$$
$$= (u_2 u_1) h (u_2 u_1)^{-1}.$$

上式意味着，如 u_1, u_2 分别与 $R(\alpha_1\beta_1\gamma_1)$，$R(\alpha_2\beta_2\gamma_2)$ 相对应，则 (u_2u_1)与转动 $[R(\alpha_2\beta_2\gamma_2)R(\alpha_1\beta_1\gamma_1)]$ 也是对应的．同理，也可证明其它组成群所需的条件也是满足的，因此二维么正么模矩阵组成二维么正群，而且这些矩阵本身就是群表示，二维么正群和完全转动群是同态的．

由式(3.2-10b) 可以看出如果同时改变 a, b 的符号，并不改变 $R(u)$ 的矩阵元，因此 u 和 $(-u)$ 对应于相同的转动，即 u 与 $(-u)$都可以做为转动的表示，我们称这种表示是双值的．

§ 3.3 由二维么正群导出的完全转动群的不可约表示

建立了二维么正么模矩阵 $u(a,b)$ 与欧勒角 (α,β,γ) 的关系后，本节将由此导出完全转动群 $D^l(\alpha\beta\gamma)$ 的不可约表示．

选择 ξ,η 作为基矢，$\hat{P}_u$ 是和 u 相联系的算符，ξ, η 的变换性质如下：

$$\begin{aligned}\hat{P}_u(\alpha\beta\gamma)\xi &= u(\alpha\beta\gamma)_{11}\xi + u(\alpha\beta\gamma)_{21}\eta = a\xi - b^*\eta \equiv \xi',\\ \hat{P}_u(\alpha\beta\gamma)\eta &= u(\alpha\beta\gamma)_{12}\xi + u(\alpha\beta\gamma)_{22}\eta = b\xi + a^*\eta \equiv \eta',\end{aligned} \qquad (3.3\text{-}1)$$

即

$$\begin{pmatrix}\xi'\\ \eta'\end{pmatrix} = \tilde{u}\begin{pmatrix}\xi\\ \eta\end{pmatrix}. \qquad (3.3\text{-}2a)$$

由于 u 是么正变换，

$$|\xi'|^2 + |\eta'|^2 = |\xi|^2 + |\eta|^2. \qquad (3.3\text{-}2b)$$

为了把 ξ,η 与球谐函数 Y_{lm} 的 l 与 m 相联系，令

$$f_{lm} = N_{lm}\xi^{l+m}\eta^{l-m}. \qquad (3.3\text{-}3a)$$

选择 N_{lm} 使其满足下列条件

$$\sum_{m=-l}^{l} f_{lm}(\xi'\eta')f_{lm}^*(\xi'\eta') = \sum_{m=-l}^{l} f_{lm}(\xi\eta)f_{lm}^*(\xi\eta), \quad (3.3\text{-}3b)$$

即

$$\sum_{m=-l}^{l} |N_{lm}|^2(\xi'\xi'^*)^{l+m}(\eta'\eta'^*)^{l-m}$$

$$= \sum_{m=-l}^{l} |N_{lm}|^2(\xi\xi^*)^{l+m}(\eta\eta^*)^{l-m}. \quad (3.3\text{-}3c)$$

下面将证明，如取

$$|N_{lm}|^2 = \frac{1}{(l+m)!(l-m)!}, \quad (3.3\text{-}3d)$$

就可以满足式(3.3-3c)。将式(3.3-3d)代入式(3.3-3c)，得

$$\sum_{m=-l}^{l} |N_{lm}|^2(|\xi'|^2)^{l+m}(|\eta'|^2)^{l-m}$$

$$= \sum_{m=-l}^{l} \frac{(|\xi'|^2)^{l+m}(|\eta'|^2)^{l-m}}{(l+m)!(l-m)!}.$$

令 $n = l - m$，上式可成为

$$\frac{1}{(2l)!}\sum_{n=0}^{2l} \frac{(2l)!}{n!(2l-n)!}(|\xi'|^2)^{2l-n}(|\eta'|^2)^n.$$

根据二项式定理，上式就相当于

$$\frac{1}{(2l)!}(|\xi'|^2 + |\eta'|^2)^{2l}.$$

再由式(3.3-2b)式就得到

$$\frac{1}{(2l)!}(|\xi'|^2 + |\eta'|^2)^{2l} = \frac{1}{(2l)!}(|\xi|^2 + |\eta|^2)^{2l} = \sum_{m=-l}^{l} f_{lm}f_{lm}^*.$$

根据定义

$$\hat{P}_u(\alpha\beta\gamma)f_{lm}(\xi\eta) = N_{lm}(\hat{P}_u\xi)^{l+m}(\hat{P}_u\eta)^{l-m}$$

$$= \frac{(a\xi - b^*\eta)^{l+m}(b\xi + a^*\eta)^{l-m}}{\sqrt{(l+m)!(l-m)!}},$$

$$(a\xi - b^*\eta)^{l+m} = \sum_{k=0}^{l+m}(-1)^k \frac{(l+m)!}{k!(l+m-k)!} \cdot a^{l+m-k}b^{*k}\xi^{l+m-k}\eta^k,$$

$$(b\xi + a^*\eta)^{l-m} = \sum_{k'=0}^{l-m} \frac{(l-m)!}{k'!(l-m-k')!} b^{l-m-k'}a^{*k'}\xi^{l-m-k'}\eta^{k'},$$

$$\hat{P}_u(\alpha\beta\gamma)f_{lm}(\xi\eta) = \sum_{k=0}^{l+m}\sum_{k'=0}^{l-m}(-1)^k \frac{[(l+m)!(l-m)!]^{\frac{1}{2}}}{k!k'!(l+m-k)!(l-m-k')!} \times a^{*k'}b^{*k}a^{l+m-k}b^{l-m-k'}\xi^{2l-k-k'}\eta^{k+k'}. \quad (3.3\text{-}4)$$

令 $l-k-k'=m'$, $k'=l-m'-k$, 则当 $k'=0$, $k=0$ 时, $m'=l$; 当 $k'=l-m$, $k=l+m$ 时, $m'=-l$. 在式(3.3-4)中,将对 k' 求和改成对 m' 求和,可写成

$$\begin{aligned}\hat{P}_u(\alpha\beta\gamma)f_{lm}(\xi\eta) &= \sum_{m'=-l}^{l}\sum_{k=0}^{l+m}(-1)^k \cdot \frac{[(l+m)!(l-m)!]^{\frac{1}{2}}}{k!(l-m'-k)!(l+m-k)!(m'-m+k)!} \times (a^{*l-m'-k}b^{*k}a^{l+m-k}b^{k+m'-m}\xi^{l+m'}\eta^{l-m'}) \\ &= \sum_{m'=-l}^{l}\sum_{k=0}^{l+m}(-1)^k \cdot \frac{[(l+m)!(l-m)!(l+m')!(l-m')!]^{\frac{1}{2}}}{k!(l-m'-k)!(l+m-k)!(m'-m+k)!} \times a^{*l-m'-k}b^{*k}a^{l+m-k}b^{k+m'-m} \cdot \frac{\xi^{l+m'}\eta^{l-m'}}{[(l+m')!(l-m')!]^{\frac{1}{2}}} \\ &\equiv \sum_{m'=-l}^{l} D^l(u)_{m'm}f_{lm'}(\xi,\eta). \end{aligned} \quad (3.3\text{-}5)$$

由式(3.3-5)可得到以 $f_{lm}(\xi\eta)$ 为基矢的二维么正群的表示 $D^l(u)$:

$$D^l(u)_{m'm} = \sum_k (-1)^k \frac{[(l+m)!(l-m)!(l+m')!(l-m')!]^{\frac{1}{2}}}{k!(l-m'-k)!(l+m-k)!(m'-m+k)!} \times a^{*l-m'-k}b^{*k}a^{l+m-k}b^{k+m'-m}. \quad (3.3\text{-}6)$$

再将式(3.2-14)代入式(3.3-6)，得

$$D^l[u(\alpha\beta\gamma)]_{m'm}$$

$$= \sum_k (-1)^k \frac{[(l+m)!(l-m)!(l+m')!(l-m')!]^{\frac{1}{2}}}{k!(l-m'-k)!(l+m-k)!(m'-m+k)!}$$

$$\times e^{-im'\alpha} e^{-im\gamma} \left(\cos\frac{\beta}{2}\right)^{2l+m-m'-2k} \left(-\sin\frac{\beta}{2}\right)^{2k+m'-m}. \tag{3.3-7}$$

下面我们将讨论 $D^l[u(\alpha\beta\gamma)]$ 的性质：

(1) 如 $l=0$, $m=0$, $D^l(u)=1$, 基矢 $f_{00}=1$.

(2) $l=\frac{1}{2}$, $m=\frac{1}{2}$, $f_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}=\xi$, 如 $m=-\frac{1}{2}$, $f_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}=\eta$，由式(3.3-5)得

$$\hat{P}_u(\alpha\beta\gamma)f_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}(\xi\eta) = \hat{P}_u(\alpha\beta\gamma)\xi$$

$$= \frac{(a\xi - b^*\eta)^{\frac{1}{2}+\frac{1}{2}}(b\xi + a^*\eta)^{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}}{\left[\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\right)!\left(\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\right)!\right]^{1/2}}$$

$$= a\xi - b^*\eta.$$

同理

$$\hat{P}_u(\alpha\beta\gamma)f_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}(\xi\eta) = \hat{P}_u(\alpha\beta\gamma)\eta = b\xi + a^*\eta,$$

因此

$$D^{\frac{1}{2}}(u) = \begin{pmatrix} a & b \\ -b^* & a^* \end{pmatrix} = u. \tag{3.3-8}$$

(3) $l=1$, $f_{11}=\frac{1}{\sqrt{2}}\xi^2$, $f_{10}=\xi\eta$, $f_{1-1}=\frac{1}{\sqrt{2}}\eta^2$.

利用式 (3.3-7) 可以得到

$$D^1[u(\alpha\beta\gamma)]$$

$$= \begin{pmatrix} e^{-i(\alpha+\gamma)}\frac{1+\cos\beta}{2} & -e^{-i\alpha}\frac{\sin\beta}{\sqrt{2}} & e^{-i(\alpha-\gamma)}\frac{1-\cos\beta}{2} \\ \frac{\sin\beta}{\sqrt{2}}e^{-i\gamma} & \cos\beta & -\frac{\sin\beta}{\sqrt{2}}e^{i\gamma} \\ e^{i(\alpha-\gamma)}\frac{1-\cos\beta}{2} & e^{i\alpha}\frac{\sin\beta}{\sqrt{2}} & e^{i(\alpha+\gamma)}\frac{1+\cos\beta}{2} \end{pmatrix},$$

与式(3.1-8)完全相同. 通过这个例子我们看出, 以 f_{lm} 为基矢的二维么正群的表示与以球谐函数为基矢的完全转动群的表示相同.

(4) $D^l(u)$ 是 $\hat{P}_u$ 的不可约表示: 为了证明 $D^l(u)$ 是不可约表示,必须证明和所有的 $D^l(u)$ 对易的矩阵只能是常数矩阵. 为此,我们首先证明和 $D^l(u)$ 对易的矩阵必然是对角的. 如取 $a=e^{i\frac{\alpha}{2}}, b=0$,即$\beta=0$, $\gamma=0$, 由式(3.3-6)可得

$$D^l(u)_{m'm}=e^{i\alpha m}\delta_{mm'}.$$

显然,只有对角矩阵 A 与 $D^l[u(a,0)]$ 对易. 如果这个矩阵 A 也与 $D^l[u(a,b)]$ 对易,那么

$$\sum_m A_{nm}D^l[u(a,b)]_{mm'}=\sum_m D^l[u(a,b)]_{nm}A_{mm'}. \qquad (3.3-9)$$

设 $A_{nm}=a_n\delta_{nm}$, 可将上式改写成

$$D^l[u(a,b)]_{nm'}(a_n-a_{m'})=0.$$

由于在一般情况 $D^l[u(a,b)]_{nm'}\neq 0$, 因此得 $a_n=a_{m'}$, 即 A 必须是常数矩阵,因而 $D^l[u(a,b)]$ 是 $\hat{P}_u(\alpha,\beta,\gamma)$ 的不可约表示.

如 $\alpha=\beta=0$、$\gamma=\varphi$, 则

$$D^l[u(\alpha\beta\gamma)]_{m'm}=e^{-im\varphi}\delta_{m'm},$$

特征标

$$\chi(00\varphi)=\sum_{m=-l}^{l}e^{-im\varphi}=\frac{\sin\left(l+\frac{1}{2}\right)\varphi}{\sin\frac{\varphi}{2}}. \qquad (3.3-10)$$

上式与第二章得到的完全转动群的不可约表示的特征标完全相同,因此式(3.3-6)和式(3.3-7)是完全转动群不可约表示的一般表示式.

(5) 如 a,b 改变符号,即 u 变成 $(-u)$,

$$D^l(-u)_{m'm}=(-1)^{2l}D^l(u)_{m'm},$$

因此对于整数的 l,$D^l(u)$ 不因 a,b 变号而改变,如 l 是半整数,则 $D^l(-u)=-D^l(u)$.

§3.4 无穷小转动算符和角动量算符

本节将介绍无穷小转动算符和角动量算符之间的关系。由于已求出完全转动群的不可约表示 $D^l(u)$，通过建立无穷小转动算符和角动量算符的联系，就可以导出一些有关角动量算符的重要性质。

3.4.1 绕 x 轴作角度为 $d\theta$ 的无穷小转动的算符及其不可约表示

设 $\hat{P}_{R_x}$ 代表绕 x 轴做无穷小转动 $d\theta$ 的算符，

$$\hat{P}_{R_x}\psi(\boldsymbol{r}) = \psi(\hat{R}_x^{-1}\boldsymbol{r}),$$

由于 $\cos d\theta \doteq 1$，$\sin d\theta \doteq d\theta$，故

$$\begin{aligned}
&\hat{P}_{R_x}\psi(x,y,z) \\
&\quad = \psi[x, y\cos(-d\theta) - z\sin(-d\theta), \\
&\qquad y\sin(-d\theta) + z\cos(-d\theta)] \\
&\quad = \psi[x, y + zd\theta, -yd\theta + z] \\
&\quad = \psi(x,y,z) + d\theta\left[z\frac{\partial\psi}{\partial y} - y\frac{\partial\psi}{\partial z}\right] \\
&\quad = \left[\hat{P}_E - d\theta\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)\right]\psi,
\end{aligned} \tag{3.4-1}$$

式中的 $\hat{P}_E$ 代表和不变操作相对应的算符，而

$$\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right) = \frac{i}{\hbar}\hat{L}_x, \tag{3.4-2}$$

式中的 $\hat{L}_x$ 是角动量算符，因此可将式(3.4-1)写成

$$\hat{P}_{R_x}\psi = \left[\hat{P}_E - \frac{id\theta}{\hbar}\hat{L}_x\right]\psi. \tag{3.4-3}$$

由于绕 x 轴作角度为 $d\theta$ 的无穷小转动可视为欧勒角为 $\alpha = -\pi/2$，$\beta = d\theta$，$\gamma = \pi/2$ 的转动，即

$$R_x = R(-\pi/2, d\theta, \pi/2),$$

故如只计入 $d\theta$ 的一级小量，由式(3.2-14)可得

$$a = \cos\frac{d\theta}{2} = 1,$$

$$b = -i\sin\frac{d\theta}{2} = -\frac{i}{2}d\theta. \qquad (3.4\text{-}4a)$$

代入式(3.3-6)得到与无穷小转动 R_x 相对应的二维么正群的不可约表示为

$$D^l(u_x)_{m'm} = \sum_{k=0}^{l+m}(-1)^k \cdot \frac{[(l+m)!(l-m)!(l+m')!(l-m')!]^{\frac{1}{2}}}{k!(l-m'-k)!(l+m-k)!(m'-m+k)!} \cdot \left(\frac{id\theta}{2}\right)^k\left(-\frac{id\theta}{2}\right)^{k+m'-m}. \qquad (3.4\text{-}4b)$$

在上式中如果略去二级以及更高级的无穷小项，只保留 $d\theta$ 的零次项及一次项，则

$$m'-m+k = -k, \qquad (3.4\text{-}5a)$$

或

$$m'-m+k = 1-k. \qquad (3.4\text{-}5b)$$

同理，考虑到对于任何正整数 n，由于 $(-n)! = \infty$，要求 $m'-m+k \geqslant 0$，下面分几个情况来具体讨论：

(1) $m' = m$，由式(3.4-5a)有 $k = -k = 0$，在式(3.4-4b)的累加式中只保留 $k = 0$ 项，

$$D^l(u_x)_{mm} = 1. \qquad (3.4\text{-}6a)$$

(2) $m' = m+1$，由式(3.4-5b)有 $k = 0$。代入式(3.4-4b)后得

$$D^l(u_x)_{m+1,m} = \frac{[(l+m)!(l-m)!(l+m+1)!(l-m-1)!]^{\frac{1}{2}}}{(l-m-1)!(l+m)!} \cdot \left(\frac{-id\theta}{2}\right)$$

$$= \sqrt{(l-m)(l+m+1)}\left(-\frac{id\theta}{2}\right). \qquad (3.4\text{-}6b)$$

(3) $m' = m-1$，由式 (3.4-5b) 有 $k=1$，代入式 (3.4-4b) 后得

$$D^l(u_x)_{m-1,m}$$

$$= -\frac{[(l+m)!(l-m)!(l+m-1)!(l-m+1)!]^{\frac{1}{2}}}{(l-m)!(l+m-1)!}$$

$$\cdot\left(\frac{id\theta}{2}\right)$$

$$= -\sqrt{(l-m+1)(l+m)}\ \frac{id\theta}{2}. \qquad (3.4\text{-}6c)$$

由于

$$\hat{P}_{R_x} f_{lm} = \sum_{m'=-l}^{l} D^l_{m'm}(u_x) f_{lm'},$$

将式 (3.4-6a)、(3.4-6b) 及 (3.4-6c)代入上式后得

$$\hat{P}_{R_x} f_{lm} = f_{lm} - \frac{id\theta}{2}[(l-m)(l+m+1)]^{\frac{1}{2}} f_{lm+1}$$

$$- \frac{id\theta}{2}[(l+m)(l-m+1)]^{\frac{1}{2}} f_{l,m-1}. \qquad (3.4\text{-}7a)$$

与式(3.4-3)相比较得到

$$\hat{L}_x f_{lm} = \frac{\hbar}{2}\left(\sqrt{(l-m)(l+m+1)}\, f_{l,m+1}\right.$$

$$\left. + \sqrt{(l-m+1)(l+m)}\, f_{l,m-1}\right). \qquad (3.4\text{-}7b)$$

3.4.2 绕 y 轴作角度为 $d\theta$ 的无穷小转动的算符 $\hat{P}_{R_y}$ 及其不可约表示

和前面的讨论相似，

$$\hat{P}_{R_y}\psi(\boldsymbol{r}) = \psi(\hat{R}_y^{-1}\boldsymbol{r}),$$

$$\hat{P}_{R_y}\psi(x,y,z) = \psi(-zd\theta + x, y, xd\theta + z)$$

$$= \psi(x,y,z) + d\theta\left(-z\frac{\partial}{\partial x} + x\frac{\partial}{\partial z}\right)\psi$$

$$= \left[\hat{P}_E - i\frac{d\theta}{\hbar}\hat{L}_y\right]\psi, \tag{3.4-8a}$$

式中的

$$\hat{L}_y = \frac{\hbar}{i}\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right).$$

同上面类似，将绕 y 轴转 $d\theta$ 的转动看作欧勒角 $\alpha = 0$，$\beta = d\theta$，$\gamma = 0$ 的转动，

$$R_y = R(0, d\theta, 0).$$

由式(3.2-14)得

$$a = \cos\frac{d\theta}{2} = 1,$$

$$b = -\frac{d\theta}{2}.$$

将 a, b 的值代入式(3.3-6)得到与无穷小转动 R_y 相对应的二维么正群的不可约表示为

$$D^l(u_y)_{m'm} = \sum_k (-1)^k \cdot \frac{[(l+m)!(l-m)!(l+m')!(l-m')!]^{\frac{1}{2}}}{k!(l-m'-k)!(l+m-k)!(m'-m+k)!} \cdot \left(-\frac{d\theta}{2}\right)^{m'-m+2k}. \tag{3.4-8b}$$

如略去二级无穷小项，只保留（$d\theta$）的一次项与零次项，即 $2k+m'-m=0$ 或 $2k+m'-m=1$，而且由式(3.4-8b)的分母中 $m'-m+k \geqslant 0$，可对下面几种情形分别讨论：

（1）$m'=m$，$k=0$，

$$D^l(u_y)_{mm} = 1. \tag{3.4-9a}$$

（2）$m'=m+1$，在式（3.4-8b）的累加中只保留 $k=0$ 的项，

$$D^l(u_y)_{m+1,m}$$

$$=\frac{[(l+m)!(l-m)!(l+m+1)!(l-m-1)!]^{\frac{1}{2}}}{(l-m-1)!(l+m)!}\cdot\left(-\frac{d\theta}{2}\right)$$

$$=-\sqrt{(l+m+1)(l-m)}\,\frac{d\theta}{2}. \qquad (3.4\text{-}9b)$$

(3) $m'=m-1$，式(3.4-8b)的累加式中只能保留 $k=1$ 的项，

$$D^l(u_y)_{m-1,m}$$

$$=\frac{[(l+m)!(l-m)!(l+m-1)!(l-m+1)!]^{\frac{1}{2}}}{(l-m)!(l+m-1)!}\cdot\frac{d\theta}{2}=\sqrt{(l+m)(l-m+1)}\,\frac{d\theta}{2}. \qquad (3.4\text{-}9c)$$

由

$$\hat{P}_{u_y}f_{lm}=\sum_{m'=-l}^{l}D^l_{m'm}(u_y)f_{lm'},$$

将式(3.4-9a)、(3.4-9b)、(3.4-9c) 诸式代入后得

$$\hat{P}_{u_y}f_{lm}=\sum_{m'=-l}^{l}D^l(u_y)_{m'm}f_{lm'}$$

$$=f_{lm}-\left(\sqrt{(l+m+1)(l-m)}\,f_{l,m+1}-\sqrt{(l+m)(l-m+1)}\,f_{l,m-1}\right)\frac{d\theta}{2}. \qquad (3.4\text{-}10a)$$

与式(3.4-8a)相比较得到

$$\hat{L}_yf_{lm}=-\frac{i\hbar}{2}\left(\sqrt{(l-m)(l+m+1)}\,f_{l,m+1}-\sqrt{(l+m)(l-m+1)}\,f_{l,m-1}\right). \qquad (3.4\text{-}10b)$$

由式(3.4-7b)和(3.4-10b)可得到

$$(\hat{L}_x+i\hat{L}_y)f_{lm}\equiv\hat{L}_+f_{lm}$$

$$=\sqrt{(l-m)(l+m+1)}\,\hbar f_{l,m+1}, \qquad (3.4\text{-}11a)$$

$$(\hat{L}_x - i\hat{L}_y)f_{lm} \equiv \hat{L}_- f_{lm}$$

$$= \sqrt{(l+m)(l-m+1)}\,\hbar f_{l,m-1}. \qquad (3.4\text{-}11b)$$

3.4.3 绕 z 轴作角度为 $d\theta$ 的无穷小转动的算符 $\hat{P}_{R_z}$ 及其不可约表示

和前面的讨论相似，

$$\hat{P}_{R_z}\psi(\boldsymbol{r}) = \psi(\hat{R}_z^{-1}\boldsymbol{r})$$

$$\hat{P}_{R_z}\psi(x,y,z) = \psi(x+yd\theta, -xd\theta+y, z)$$

$$= \psi(x,y,z) + d\theta\left(y\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial y}\right),$$

$$\hat{P}_{R_z}\psi(x,y,z) = \psi(x,y,z) - \frac{id\theta}{\hbar}\hat{L}_z\psi(x,y,z), \qquad (3.4\text{-}12)$$

式中

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right).$$

此时可取

$$R_z = R(0,\ 0, d\theta).$$

由式(3.2-14)得

$$a = e^{-i\frac{d\theta}{2}},$$

$$b = 0.$$

代入式(3.3-6)，可得到与无穷小转动 R_z 相对应的二维幺正群的不可约表示

$$D^l(u_z)_{m'm} = \sum_{k=0}(-1)^k$$

$$\cdot \frac{[(l+m)!(l-m)!(l+m')!(l-m')!]^{\frac{1}{2}}}{k!(l-m'-k)!(l+m-k)!(m'-m+k)!}$$

$$\times (e^{\frac{id\theta}{2}})^{-m'-m}0^{2k+m'-m}. \qquad (3.4\text{-}13a)$$

由于 $b=0$，由式 (3.4-13a) 可见，只有 $2k+m'-m=0$ 时矩阵元 $D^l(u_z)_{m'm}$ 才可能不为零. 在此前提下:

(1) 如 $m' = m$, $k = 0$, 则 $D^l(u_z)_{mm} = e^{-imd\theta}$;

(2) 如 $m' - m \geqslant 1$, $D^l(u_z)_{m'm} \neq 0$ 要求 k 变为负值，显然这是不合理的；

(3) 如 $m' - m \leqslant 1$, 则 $2k = m - m' \geqslant 1$, 此时 $m' - m + k = -k < 0$.

因此，由式(3.4-13a)得

$$D^l(u_z)_{m'm} = \delta_{m'm} e^{-imd\theta} \doteq 1 - mid\theta$$

$$\hat{P}_{R_z} f_{lm} = (1 - mid\theta) f_{lm}$$

$$= \left(\hat{P}_E - \frac{id\theta}{\hbar}\hat{L}_z\right) f_{lm}, \qquad (3.4\text{-}13b)$$

因此

$$\hat{L}_z f_{lm} = m\hbar f_{lm}. \qquad (3.4\text{-}13c)$$

由式 (3.4-7b)、(3.4-10b) 和式 (3.4-13c) 可以看出，这些关系式与熟知的量子力学中有关角动量的关系式是相同的. 根据量子力学，角动量算符有下述性质：

$$\hat{L}_z u_{lm} = m\hbar u_{lm},$$

$$\hat{L}_+ u_{lm} = \hbar\sqrt{(l + m + 1)(l - m)}\, u_{l,m+1},$$

$$\hat{L}_- u_{lm} = \hbar\sqrt{(l + m)(l - m + 1)}\, u_{l,m-1}.$$

在以上各式中，$\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$ 和 $\hat{L}_z$ 可以是轨道角动量，也可以是自旋角动量或自旋与轨道耦合后的总角动量. u_{lm} 是 $\hat{L}_z$ 与 $\hat{L}^2$ 的本征函数. 从本节的讨论中可知，f_{lm} 在轨道角动量算符作用下，与 u_{lm} 有相同的变换性质，因此，在下一节我们可以利用 f_{lm} 的性质来讨论角动量的耦合问题.

3.4.4 转动算符的一般表示式

作为本节的结束，我们导出转动算符的一般表示式. 由式(3.4-3)、(3.4-8a)、(3.4-12) 可以看出，绕单位矢量为 $\boldsymbol{n}$ 的转轴的无穷小转动的算符是

$$\hat{P}_{R_n} = \hat{P}_E - i\delta\theta \boldsymbol{n} \cdot \boldsymbol{L}/\hbar. \qquad (3.4\text{-}14)$$

令 $\delta\theta = \alpha/m$，m 是一个相当大的量，并令

$$x = -i\alpha \boldsymbol{n} \cdot \boldsymbol{L}/\hbar,$$

则

$$\exp(-i\alpha \boldsymbol{n} \cdot \boldsymbol{L}/\hbar) = e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \cdots + \frac{x^n}{n!} + \cdots,$$

$$\begin{aligned}\left(\hat{P}_E - i\,\frac{\alpha \boldsymbol{n} \cdot \boldsymbol{L}}{m\hbar}\right)^m &= \left(1 + \frac{x}{m}\right)^m \\ &= 1 + m\left(\frac{x}{m}\right) + \frac{m(m-1)}{2!}\left(\frac{x}{m}\right)^2 \\ &\quad + \cdots + \frac{m(m-1)\cdots(m-n+1)}{n!} \\ &\quad \cdot \left(\frac{x}{m}\right)^n + \cdots.\end{aligned}$$

当 m 的值很大时，以上二式是近似相同的．由式 (3.4-14) 有

$$\hat{P}_{R_n} = \hat{P}_E - \frac{i\alpha \boldsymbol{n} \cdot \boldsymbol{L}}{m\hbar}.$$

对转 α 角，相当于将以上操作连续作用 m 次，即转 m 个 α/m 角，

$$\hat{P}_{R(\boldsymbol{n},\alpha)} = \left(\hat{P}_E - i\,\frac{\alpha \boldsymbol{n} \cdot \boldsymbol{L}}{m\hbar}\right)^m \doteq \exp(-i\alpha \boldsymbol{n} \cdot \boldsymbol{L}/\hbar). \qquad (3.4\text{-}15)$$

由此获得 $\exp(-i\alpha \boldsymbol{n} \cdot \boldsymbol{L}/\hbar)$ 代表和绕某转轴转动 α 角的操作相对应的算符，$\boldsymbol{n}$ 是沿该转轴的单位矢量．下面举例说明．

如果是沿 z 轴转 α 角，则

$$\begin{aligned}\hat{P}_{R(z,\alpha)} Y_{lm} &= \exp(-i\alpha \hat{L}_z/\hbar) Y_{lm} \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-i\alpha m)^k}{k!} Y_{lm} \\ &= \exp(-i\alpha m) Y_{lm},\end{aligned}$$

与第二章的结果完全相同．

§ 3.5 角动量耦合与矢量耦合系数

角动量耦合是物理学中的重要问题，例如在考虑氢原子的谱线时，必须计入自旋与轨道的耦合才能说明谱线的精细结构．多电子原子的谱线结构更为复杂，轨道与自旋角动量的耦合也就更加重要．本节将利用前面得到的完全转动群的不可约表示来讨论角动量的耦合，并得出矢量耦合系数．为了适合一般的情况，本节采用 $\boldsymbol{J}$ 来代表角动量．

3.5.1 耦合表象与非耦合表象

令角动量量子数为 j_1 和 j_2 的态是 $\psi_{j_1m_1}$ 和 $\psi_{j_2m_2}$，m_1，m_2 是和角动量分量有关的量子数．由量子力学的角动量理论知

$$\hat{J}_1^2\psi_{j_1m_1} = j_1(j_1+1)\hbar^2\psi_{j_1m_1},$$
$$\hat{J}_2^2\psi_{j_2m_2} = j_2(j_2+1)\hbar^2\psi_{j_2m_2},$$
$$J_{1z}\psi_{jm_1} = m_1\hbar\psi_{j_1m_1},$$
$$\hat{J}_{2z}\psi_{j_2m_2} = m_2\hbar\psi_{j_2m_2}.$$

在非耦合表象中，J_1^2，J_{1z}，J_2^2，J_{2z} 的矩阵表示是对角的．在耦合表象中，J_1^2，J_2^2，$\hat{J}_z$ 和 $\hat{J}^2$ 的矩阵表示是对角的．这里

$$\boldsymbol{J} = \boldsymbol{J}_1 + \boldsymbol{J}_2, \qquad (3.5\text{-}1)$$

J_z 是 $\boldsymbol{J}$ 在 z 方向上的分量．设耦合表象的基矢是 ψ_{jm}，与非耦合表象的基矢 $\psi_{j_1m_1}$，$\psi_{j_2m_2}$ 有下述关系：

$$\psi_{jm} = \sum_{m_1}\sum_{m_2} A^{jj_1j_2}_{mm_1m_2}\psi_{j_1m_1}\psi_{j_2m_2}. \qquad (3.5\text{-}2)$$

将 $A^{jj_1j_2}_{mm_1m_2}$ 称为矢量耦合系数（或 Clebsch-Gordon 系数，Wigner 系数等）．如果 ψ_{jm}，$\psi_{j_1m_1}$，$\psi_{j_2m_2}$ 都是归一化的，则要求

$$\sum_{m_1}\sum_{m_2}|A^{jj_1j_2}_{mm_1m_2}|^2 = 1. \qquad (3.5\text{-}3)$$

由于 $\psi_{j_1m_1}$，$\psi_{j_2m_2}$ 分别是完全转动群 D^{j_1}，D^{j_2} 的基矢，ψ_{jm} 则是完全转动群 D^j 的基矢．ψ_{jm} 满足

$$J^2\psi_{jm} = j(j+1)\hbar^2\psi_{jm},$$
$$J_z\psi_{jm} = m\hbar\psi_{jm}.$$

3.5.2 $A^{jj_1j_2}_{mm_1m_2}$ 的计算

前节已经证明,角动量算符的本征函数（即球谐函数 Y_{lm}）在角动量算符的作用下与 f_{lm} 有相同的变换性质，因此我们将把角动量算符的本征函数写成与式（3.3-3a）所介绍的 f_{lm} 相似的形式:

$$\psi_{j_1m_1} = \frac{\xi_1^{j_1+m_1}\eta_1^{j_1-m_1}}{\sqrt{(j_1+m_1)!(j_1-m_1)!}}, \qquad (3.5\text{-}4a)$$

$$\psi_{j_2m_2} = \frac{\xi_2^{j_2+m_2}\eta_2^{j_2-m_2}}{\sqrt{(j_2+m_2)!(j_2-m_2)!}}, \qquad (3.5\text{-}4b)$$

$\xi_1,\eta_1,\xi_2,\eta_2$ 依二维么正么模群的不可约表示而变换，与(3.3-1)式相同.

$$\hat{P}_{u(\alpha\beta\gamma)}\xi_1 = \xi_1' = a\xi_1 - b^*\eta_1,$$
$$\hat{P}_{u(\alpha\beta\gamma)}\eta_1 = \eta_1' = b\xi_1 + a^*\eta_1,$$
$$\hat{P}_{u(\alpha\beta\gamma)}\xi_2 = \xi_2' = a\xi_2 - b^*\eta_2,$$
$$\hat{P}_{u(\alpha\beta\gamma)}\eta_2 = \eta_2' = b\xi_2 + a^*\eta_2.$$

引入基矢 x_+, x_-, 则具有如下的变换性质:

$$\left.\begin{aligned}\hat{P}_u x_+ = x_+' = a^*x_+ - bx_-,\\ \hat{P}_u x_- = x_-' = b^*x_+ + ax_-,\end{aligned}\right\} \qquad (3.5\text{-}5a)$$

则 $(x_+\xi_1 + x_-\eta_1)$ 以及 $(x_+\xi_2 + x_-\eta_2)$ 在 $\hat{P}_u$ 的作用下都是不变的,

$$\hat{P}_u(x_+\xi_1 + x_-\eta_1) = x_+'\xi_1' + x_-'\eta_1'$$
$$= (x_+'x_-')\begin{pmatrix}\xi_1'\\ \eta_1'\end{pmatrix} = (x_+x_-)\begin{pmatrix}a^* & b^*\\ -b & a\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a & -b^*\\ b & a^*\end{pmatrix}$$
$$\cdot\begin{pmatrix}\xi_1\\ \eta_1\end{pmatrix} = x_+\xi_1 + x_-\eta_1. \qquad (3.5\text{-}5b)$$

同理可证

$$\hat{P}_u(x_+\xi_2 + x_-\eta_2) = x_+\xi_2 + x_-\eta_2, \qquad (3.5\text{-}5c)$$
$$\hat{P}_u(x_+\xi_1 + x_-\eta_1)^{2j} = (x_+\xi_1 + x_-\eta_1)^{2j}, \qquad (3.5\text{-}5d)$$

而

$$(x_+\xi_1 + x_-\eta_1)^{2j} = \sum_{n=0}^{2j} \frac{(2j)!}{n!(2j-n)!} (x_+\xi_1)^{2j-n}(x_-\eta_1)^n. \tag{3.5-6a}$$

令 $m = j - n$，可将上式改写成

$$(x_+\xi_1 + x_-\eta_1)^{2j} = \sum_{m=-j}^{j} \frac{(2j)!}{(j+m)!(j-m)!} x_+^{j+m}\xi_1^{j+m}x_-^{j-m}\eta_1^{j-m}$$

$$\equiv (2j)! \sum_m X_{jm}U_{jm}, \tag{3.5-6b}$$

式中

$$X_{jm} = \frac{x_+^{j+m}x_-^{j-m}}{[(j+m)!(j-m)!]^{1/2}},$$

$$U_{jm} = \frac{\xi_1^{j+m}\eta_1^{j-m}}{[(j+m)!(j-m)!]^{1/2}}. \tag{3.5-6c}$$

由于 $(x_+\xi_1 + x_-\eta_1)^{2j}$ 在转动操作 $\hat{P}_u$ 作用下不变，那么如果 U_{jm} 在 $\hat{P}_u$ 作用下的变换性质如下式所示：

$$\hat{P}_u U_{jm} = \sum_{m'} D^j_{m'm} U_{jm'}, \tag{3.5-7a}$$

则要求 X_{jm} 在 $\hat{P}_u$ 作用下的变换性质为

$$\hat{P}_u X_{jm} = \sum_{m''} (\widetilde{D}^j)^{-1}_{m''m} X_{jm''}. \tag{3.5-7b}$$

这样可使 $\sum_m X_{jm}U_{jm}$ 在 $\hat{P}_u$ 作用下不变，即

$$\hat{P}_u \sum_m X_{jm}U_{jm} = \sum_m \sum_{m'} \sum_{m''} D^j_{m'm}(D^j)^{-1}_{mm''}X_{jm''}U_{jm'}$$

$$= \sum_{m'} \sum_{m''} \delta_{m'm''}X_{jm''}U_{jm'}$$

$$= \sum_{m'} X_{jm'}U_{jm'}. \tag{3.5-7c}$$

用类似的方法也可以证明

$$\hat{P}_u(\xi_1\eta_2 - \xi_2\eta_1)^q = (\xi_1\eta_2 - \xi_2\eta_1)^q. \qquad (3.5\text{-}7d)$$

根据上述结果，如果令

$$Z = (\xi_1\eta_2 - \xi_2\eta_1)^q(x_+\xi_1 + x_-\eta_1)^{2j_1-q}(x_+\xi_2 + x_-\eta_2)^{2j_2-q}, \qquad (3.5\text{-}8)$$

则 Z 在 $\hat{P}_u$ 作用下必然也是不变的，即

$$\hat{P}_u Z = Z.$$

用二项式定理将 $(\xi_1\eta_2 - \xi_2\eta_1)^q$ 展开，

$$(\xi_1\eta_2 - \xi_2\eta_1)^q = \sum_{r=0}^{q}(-1)^r C_r^q(\xi_1\eta_2)^{q-r}(\xi_2\eta_1)^r, \qquad (3.5\text{-}9a)$$

其中

$$\begin{aligned} C_r^q &= \frac{q(q-1)(q-2)\cdots(q-r+1)}{r!} \\ &= (-1)^r\frac{(r-q-1)(r-q-2)\cdots(1-q)(-q)}{r!} \\ &= (-1)^r C_r^{r-q-1}. \end{aligned} \qquad (3.5\text{-}9b)$$

同理

$$(x_+\xi_1 + x_-\eta_1)^{2j_1-q} = \sum_{r'} C_{r'}^{2j_1-q}(x_+\xi_1)^{2j_1-q-r'}(x_-\eta_1)^{r'}, \qquad (3.5\text{-}9c)$$

$$(x_+\xi_2 + x_-\eta_2)^{2j_2-q} = \sum_{r''} C_{r''}^{2j_2-q}(x_+\xi_2)^{2j_2-q-r''}(x_-\eta_2)^{r''}. \qquad (3.5\text{-}9d)$$

将以上四式代入式(3.5-8)后得

$$\begin{aligned} Z = \sum_r\sum_{r'}\sum_{r''}&(-1)^r C_r^q C_{r'}^{2j_1-q}C_{r''}^{2j_2-q}(x_+)^{2j-(r'+r'')}(x_-)^{r'+r''} \\ &\times(\xi_1)^{2j_1-(r+r')}(\eta_1)^{r+r'}(\xi_2)^{2j_2-q-r''+r}(\eta_2)^{q-r+r''}, \end{aligned} \qquad (3.5\text{-}10)$$

式中 $j = j_1 + j_2 - q$. 令 $r + r' \equiv j_1 - m_1$, $q - r + r'' \equiv j_2 - m_2$, 并利用 $C_r^n = C_{n-r}^n$, 可将 z 写成

$$\begin{aligned} Z = \sum_{m_1}\sum_{m_2}&[(j_1+m_1)!(j_1-m_1)!(j_2+m_2)! \\ &\cdot(j_2-m_2)!(j+m)!(j-m)!]^{\frac{1}{2}} \\ &\times\sum_r(-1)^r C_r^q C_{j_1-m_1-r}^{2j_1-q}C_{j_2+m_2-r}^{2j_2-q}\psi_{j_1m_1}\psi_{j_2m_2}X_{jm} \\ = q!(2j_1&-q)!(2j_2-q)! \end{aligned}$$

$$\times\sum_{m_1}\sum_{m_2} a^j_{m_1m_2}\psi_{j_1m_1}\psi_{j_2m_2}X_{jm}, \tag{3.5-11a}$$

式中

$$a^j_{m_1m_2}\equiv\sum_r(-1)^r\frac{[(j_1+m_1)!(j_1-m_1)!(j_2+m_2)!(j_2-m_2)!\cdot(j+m)!(j-m)!]^{\frac{1}{2}}}{r!(q-r)!(j_1-m_1-r)!(j_1+m_1-q+r)!\times(j_2+m_2-r)!(j_2-q-m_2+r)!}. \tag{3.5-11b}$$

由于 X_{jm} 在 $\hat{P}_u$ 作用下依 $(\tilde{D}^j)^{-1}$ 变换，而 Z 在 $\hat{P}_u$ 作用下不变，因此 $\sum_{m_1}\sum_{m_2}a^j_{m_1m_2}\psi_{j_1m_1}\psi_{j_2m_2}$ 在 $\hat{P}_u$ 作用下应依 D^j 变换．但前面已指出 $\psi_{jm}=\sum_{m_1m_2}A^{j\,j_1\,j_2}_{mm_1m_2}\psi_{j_1m_1}\psi_{j_2m_2}$ 也依 D^j 变换，因此

$$\sum_{m_1m_2}a^j_{m_1m_2}\psi_{j_1m_1}\psi_{j_2m_2}$$

必与 ψ_{jm} 成比例．令此比例常数为 $b_{jj_1j_2}$，

$$A^{j\,j_1\,j_2}_{mm_1m_2}=b_{jj_1j_2}a^j_{m_1m_2}. \tag{3.5-12}$$

由于 $a^j_{m_1m_2}$ 为已知的量，只要能求出 $b_{jj_1j_2}$，就可以求出 $A^{j\,j_1\,j_2}_{mm_1m_2}$．归一化条件式(3.5-3)要求

$$\sum_{m_1}\sum_{m_2}|A^{j\,j_1\,j_2}_{mm_1m_2}|^2=\sum_{m_1}\sum_{m_2}|b_{jj_1j_2}a^j_{m_1m_2}|^2=1. \tag{3.5-13a}$$

由于对于任何 m 值上式都是适用的，设 $m=j$，$m_2=j-m_1$，将 $a^j_{m_1m_2}$ 改用 $a^j_{mm_1}$ 表示，则

$$\begin{aligned}a^j_{mm_1}&=\sum_r^{j_1+j_2-j}(-1)^r\frac{[(j_1+m_1)!(j_1-m_1)!(j_2+j-m_1)!\cdot(j_2-j+m_1)!(2j)!]^{1/2}}{r!(q-r)!(j_1-m_1-r)!(j-j_2+m_1+r)!\times(j_2+j-m_1-r)!(-j_1+m_1+r)!}\\&=\sum_r(-1)^r\frac{[(j_1+m_1)!(j_1-m_1)!(j_2+j-m_1)!}{r!(q-r)!(j_1-m_1-r)!(j_1+m_1-q+r)!}\\&\quad\times\frac{(j_2-j+m_1)!(2j)!]^{1/2}}{(j_2+j-m_1-r)!(j_2-j+m_1-q+r)!}.\end{aligned} \tag{3.5-13b}$$

由于分母中有$(j_1-m_1-r)!$及$[-(j_1-m_1)+r]!$的因子，而且$(-n)!=\infty$，因此在对r的求和中，只能保存$r=j_1-m_1$的项．可将式(3.5-12)写成

$$A^{jj_1j_2}_{mm_1m_2}=(-1)^{j_1-m_1}b_{jj_1j_2}\frac{[(2j)!]^{\frac{1}{2}}}{(j_1+j-j_2)!(j_2+j-j_1)!}$$

$$\times\left[\frac{(j_1+m_1)!(j_2+j-m_1)!}{(j_1-m_1)!(j_2-j+m_1)!}\right]^{\frac{1}{2}}. \qquad (3.5\text{-}13c)$$

在原式中已用了$q-r=j_2-j+m_1$. 上式只是将$a^j_{mm_1}$简化后的结果，还需要利用归一化条件式(3.5-13a)来求$b_{jj_1j_2}$.

如取$m=j$，可将归一化条件写成

$$\sum_{m_1}\sum_{m_2}[A^{jj_1j_2}_{mm_1m_2}]^2=\sum_{m_1}[A^{jj_1j_2}_{jm_1j-m_1}]^2$$

$$=b^2_{jj_1j_2}\frac{(2j)!}{(j_1+j-j_2)!(j_2+j-j_1)!}$$

$$\cdot\sum_{m_1}\binom{j_2+j-m_1}{j_1-m_1}\binom{j_1+m_1}{j_2-j+m_1}=1, \qquad (3.5\text{-}14a)$$

式中$\binom{n}{m}\equiv C^n_m=\frac{n!}{m!(n-m)!}$，由于$C^n_m=(-1)^mC^{m-n-1}_m$，

$$\sum_{m_1}\binom{j_2+j-m_1}{j_1-m_1}\binom{j_1+m_1}{j_2-j+m_1}$$

$$=\sum_{m_1}(-1)^{j_1+j_2-j}\binom{j_1-j_2-j-1}{j_1-m_1}\binom{j_2-j_1-j-1}{j_2-j+m_1}.$$

$$(3.5\text{-}14b)$$

再利用熟知的关系

$$(1+x)^r(1+x)^s=\sum_{\alpha}\binom{r}{\alpha}x^{\alpha}\sum_{\beta}\binom{s}{\beta}x^{\beta}$$

$$=\sum_{\alpha}\sum_{\beta}\binom{r}{\alpha}\binom{s}{\beta}x^{\alpha+\beta}$$

$$=(1+x)^{r+s}=\sum_{t}\binom{r+s}{t}x^t. \qquad (3.5\text{-}14c)$$

令 $r=j_1-j_2-j-1$，$s=j_2-j_1-j-1$，比较上式两边 $x^{j_1+j_2-j}$ 的系数,即得 $\alpha+\beta=j_1+j_2-j$。如果

$$\alpha=j_1-m_1,$$

则

$$\beta=j_2-j+m_1.$$

式(3.5-14c)左边 $x^{j_1+j_2-j}$ 的系数为

$$\sum_{m_1}\binom{j_1-j_2-j-1}{j_1-m_1}\binom{j_2-j_1-j-1}{j_2-j+m_1},$$

该式右边 $x^{j_1+j_2-j}$ 的系数为 $\binom{-2j-2}{j_1+j_2-j}$,由此得

$$\sum_{m_1}\binom{j_1-j_2-j-1}{j_1-m_1}\binom{j_2-j_1-j-1}{j_2-j+m_1}=\binom{-2j-2}{j_1+j_2-j}.$$

将以上关系应用于式(3.5-14b),得

$$\sum_{m_1}\binom{j_2+j-m_1}{j_1-m_1}\binom{j_1+m_1}{j_2-j+m_1}$$
$$=(-1)^{j_1+j_2-j}\binom{-2j-2}{j_1+j_2-j}$$
$$=\binom{j_1+j_2+j+1}{j_1+j_2-j}. \tag{3.5-14d}$$

利用上式由式(3.5-14a)可得

$$b_{jj_1j_2}=\left[\frac{(j_1+j-j_2)!(j_2+j-j_1)!(2j+1)(j_1+j_2-j)!}{(j_1+j_2+j+1)!}\right]^{\frac{1}{2}}, \tag{3.5-14e}$$

代入式(3.5-12)后可得到矢量耦合系数的表达式

$$A^{jj_1j_2}_{mm_1m_2}=\delta_{m,m_1+m_2}$$
$$\cdot\left[\frac{(j_1+j-j_2)!(j_2+j_1-j)!(j+j_2-j_1)!(2j+1)}{(j_1+j_2+j+1)!}\right]^{\frac{1}{2}}$$
$$\times\sum_r(-1)^r\frac{[(j_1+m_1)!(j_1-m_1)!(j_2+m_2)!(j_2-m_2)!}{(j_1-m_1-r)!(j-j_2+m_1+r)!\cdot(j_2+m_2-r)!}$$
$$\times\frac{(j+m)!(j-m)!]^{\frac{1}{2}}}{(j-j_1-m_2+r)!r!(j_1+j_2-j-r)!}. \tag{3.5-15}$$

由于 $(-n)! = \infty$，要 $A^{jj_1j_2}_{mm_1m_2}$ 具有有限值，j, j_1, j_2 要满足关系

$$\left.\begin{aligned} j_1 + j &\geqslant j_2, \\ j_1 + j_2 &\geqslant j, \\ j + j_2 &\geqslant j_1. \end{aligned}\right\} \tag{3.5-16}$$

常把式 (3.5-16) 所表示的关系称为三角形关系，用 $\Delta(j_1j_2j)$ 来表示．常令

$$\Delta(j_1j_2j) = \left[\frac{(j_1+j_2-j)!(j_2+j-j_1)!(j_1+j-j_2)!}{(j_1+j_2+j+1)!}\right]^{\frac{1}{2}}. \tag{3.5-17}$$

由于量子化的条件知，满足三角形关系的 j 的可能值为 $j = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \cdots |j_2 - j_1|$，与早期量子论根据矢量模型所得的结果相同．

3.5.3 $D^{j_1} \otimes D^{j_2}$ 在耦合表象中的简约

$\psi_{j_1m_1}\ \psi_{j_2m_2}$ 是直接乘积 $D^{j_1} \otimes D^{j_2}$ 的基矢，其特征标可写成

$$\chi^{D^{j_1} \otimes D^{j_2}}(\varphi) = \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} e^{im_1\varphi} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} e^{im_2\varphi}. \tag{3.5-18a}$$

$$\chi^{D^{j_1} \otimes D^{j_2}}(\varphi) = \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} e^{i(m_1+m_2)\varphi}. \tag{3.5-18b}$$

由于 $m = m_1 + m_2$，可将上式改写成

$$\chi^{D^{j_1} \otimes D^{j_2}}(\varphi) = \sum_{j_{最小}}^{j_{最大}} \sum_{m=-j}^{j} e^{im\varphi}. \tag{3.5-18c}$$

由于 $j_{最小} = |j_2 - j_1|$，$j_{最大} = j_2 + j_1$，上式对 m 的求和共给出 $(2j+1)$ 项，

$$\sum_{|j_1-j_2|}^{j_1+j_2}(2j+1)$$

$$= \frac{[2|j_1 - j_2| + 1] + [2(j_1 + j_2) + 1]}{2}$$

$$\cdot [(j_1+j_2)-|j_1-j_2|+1]$$
$$=[(j_1+j_2)+1+|j_1-j_2|][(j_1+j_2)+1-|j_1-j_2|]$$
$$=(j_1+j_2+1)^2-(j_1-j_2)^2$$
$$=(2j_1+1)(2j_2+1), \tag{3.5-18d}$$

即在式(3.5-18c)的求和项中共有 $(2j_1+1)(2j_2+1)$ 项，m 的值由 $|j_2-j_1|$ 递增到 (j_2+j_1).

另一方面，也可将直接乘积 $D^{j_1}\otimes D^{j_2}$ 简约为不可约表示 D^j 的线性组合

$$D^{j_1}\otimes D^{j_2}=\sum a_j D^j. \tag{3.5-19a}$$

上式两边的特征标应相等，由此得到

$$\chi^{D^{j_1}\otimes D^{j_2}}=\sum_{m_1=-j_1}^{j_1} e^{im\varphi}\sum_{m_2=-j_2}^{j_2} e^{im\varphi}$$
$$=\sum a_j\chi^j=\sum_j a_j\sum_{m=-j}^{j} e^{im\varphi}.$$

$$\sum_{|j_1-j_2|}^{j_1+j_2}\sum_{m=-j}^{j} e^{im\varphi}=\sum_j\sum_{m=-j}^{j} a_j e^{im\varphi}. \tag{3.5-19b}$$

将式(3.5-19b) 的两边比较，可得到只有当 $j=|j_1-j_2|, |j_1-j_2|+1), \cdots, (j_1+j_2)$时才有 $a_j=1$ 其他为零，因此可将式 (3.5-19a) 式写成

$$D^{j_1}\otimes D^{j_2}=\sum_{|j_2-j_1|}^{j_2+j_1} D^j=D^{j_1+j_2}\oplus D^{j_1+j_2-1}\oplus D^{j_1+j_2-2}\oplus\cdots\oplus D^{|j_1-j_2|}. \tag{3.5-19c}$$

这是一个很重要的结果，在许多物理问题中经常用到.

§3.6 矢量耦合系数的性质

由式 (3.5-15) 可以得到一些对某些 j, m 具有特殊值的矢量耦合系数. 同时利用基矢之间的正交关系，也可求出矢量耦合

系数之间的正交关系.

3.6.1 j,m 为某些特殊值的矢量耦合系数

(1) 如 $j=j_1+j_2$,由于 $(-n)!=\infty$, 在式(3.5-15)的对 r 求和中,只能保存 $r=0$ 的项,否则该式分母中的最后一个因子将为无限大,即使计人,也只是一些毫无意义的数值为零的项. 在这种情况, 可将式(3.5-15)写成

$$A^{jj_1j_2}_{mm_1m_2}=\delta_{m,m_1+m_2}\left[\frac{(2j_1)!(j_1+j_2+m_1+m_2)!}{(2j)!(j_1+m_1)!(j_1-m_1)!}\right.$$
$$\left.\cdot\frac{(j_1+j_2-m_1-m_2)!(2j_2)!}{(j_2+m_2)!(j_2-m_2)!}\right]^{\frac{1}{2}}. \qquad (3.6\text{-}1)$$

(2) 如 $m_1=j_1$, $m_2=m-j_1$, 则在式(3.5-15)的对 r 求和项中也只能保存 $r=0$ 项,

$$A^{jj_1j_2}_{mm_1m_2}=\delta_{m,m_1+m_2}\left[\frac{(2j+1)(2j_1)!(j_2+j_1-m)!}{(j_2-j_1+m)!(j-m)!}\right.$$
$$\left.\cdot\frac{(j+m)!(j+j_2-j_1)!}{(j_1+j_2+j+1)!(j-j_2+j_1)!(j_1+j_2-j)!}\right]^{\frac{1}{2}}. \qquad (3.6\text{-}2)$$

3.6.2 $A^{jj_1j_2}_{mm_1m_2}$ 的矩阵表示和正交关系

由于 $A^{jj_1j_2}_{mm_1m_2}$ 是从非耦合表象变换到耦合表象的变换矩阵,如果非耦合表象及耦合表象的基矢都是正交归一系, 则矩阵 $A^{jj_1j_2}_{mm_1m_2}$ 必然是么正矩阵. 下面将介绍有关此矩阵的几个重要的正交关系.

设 $A^{jj_1j_2}_{mm_1m_2}$ 是实矩阵,则

$$\psi_{jm}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=\sum_{m_1}A^{jj_1j_2}_{mm_1m_2}\psi_{j_1m_1}(\boldsymbol{r}_1)\psi_{j_2m_2}(\boldsymbol{r}_2), \qquad (3.6\text{-}3a)$$

$$\psi_{j'm'}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=\sum_{m'_1}A^{j'j_1j_2}_{m'm'_1m'_2}\psi_{j_1m'_1}(\boldsymbol{r}_1)\psi_{j_2m'_2}(\boldsymbol{r}_2). \qquad (3.6\text{-}3b)$$

由于 ψ_{jm} 和 $\psi_{j'm'}$ 是正交的,用狄拉克符号

$$\langle jm|j'm'\rangle$$

$$= \sum_{m_1}\sum_{m_1'} A^{jj_1j_2}_{mm_1m_2} A^{j'j_1j_2}_{m'm_1'm_2'} \langle j_1m_1|j_1m_1'\rangle\langle j_2m_2|j_2m_2'\rangle$$

$$= \delta_{jj'}\delta_{mm'}, \tag{3.6-3c}$$

积分是对有关的方向角和极角进行的. 由于

$$\langle j_1m_1|j_1m_1'\rangle\langle j_2m_2|j_2m_2'\rangle = \delta_{m_1m_1'}\delta_{m_2m_2'} = \delta_{mm'}, \tag{3.6-3d}$$

因此得到矢量耦合关系的第一个正交关系

$$\sum_{m_1} A^{jj_1j_2}_{mm_1m-m_1} A^{j'j_1j_2}_{mm_1m-m_1} = \delta_{jj'}. \tag{3.6-4}$$

这里根据 A 的定义，限制了 m_1 的取值，$|m_1| \leqslant j_1$. 下面将证明

$$\psi_{j_1m_1}(\boldsymbol{r}_1)\psi_{j_2m_2}(\boldsymbol{r}_2) = \sum_j A^{jj_1j_2}_{mm_1m_2}\psi_{jm}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2). \tag{3.6-5}$$

将上式两边乘以 $A^{j'j_1j_2}_{mm_1m_2}$，并对 m_1 求和得

$$\sum_{m_1} A^{j'j_1j_2}_{mm_1m_2}\psi_{j_1m_1}(\boldsymbol{r}_1)\psi_{j_2m_2}(\boldsymbol{r}_2)$$

$$= \sum_{m_1}\sum_j A^{j'j_1j_2}_{mm_1m_2} A^{jj_1j_2}_{mm_1m_2}\psi_{jm}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2).$$

利用正交关系式 (3.6-4)，上式的右边成为 $\sum_j \psi_{jm}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)\delta_{jj'} =$ $\psi_{j'm}$，因此证明了式 (3.6-5a)成立. 由此式可推出矩阵 $A^{jj_1j_2}_{mm_1m_2}$ 的另一个正交关系. 取

$$\psi_{j_1m_1'}(\boldsymbol{r}_1)\psi_{j_2m_2'}(\boldsymbol{r}_2) = \sum_{j'} A^{j'j_1j_2}_{m'm_1'm_2'}\psi_{j'm'}, \tag{3.6-6a}$$

由式 (3.6-5a) 和 (3.6-6a) 可得

$$\langle j_1m_1|j_1m_1'\rangle\langle j_2m_2|j_2m_2'\rangle = \sum_j\sum_{j'} A^{jj_1j_2}_{mm_1m_2} A^{j'j_1j_2}_{m'm_1'm_2'}\langle jm|j'm'\rangle$$

$$= \sum_j A^{jj_1j_2}_{mm_1m_2} A^{jj_1j_2}_{m'm_1'm_2'}\delta_{mm'}$$

$$= \delta_{m_1m_1'}\delta_{m_2m_2'}.$$

表 3.6-1

	$m=3$	$m=2$	$m=1$	$m=0$	$m=-1$	$m=-2$	$m=-3$
$j=3$	A^{321}_{321}						
$j=3$		$A^{321}_{220}A^{321}_{211}$					
$j=2$		$A^{221}_{220}A^{221}_{211}$					
$j=3$			$A^{321}_{12\bar{1}}A^{321}_{110}A^{321}_{101}$				
$j=2$			$A^{221}_{12\bar{1}}A^{221}_{110}A^{221}_{101}$				
$j=1$			$A^{121}_{12\bar{1}}A^{121}_{110}A^{121}_{101}$				
$j=3$				$A^{321}_{0\bar{1}1}A^{321}_{000}A^{321}_{01\bar{1}}$			
$j=2$				$A^{221}_{0\bar{1}1}A^{221}_{000}A^{221}_{01\bar{1}}$			
$j=1$				$A^{121}_{0\bar{1}1}A^{121}_{000}A^{121}_{01\bar{1}}$			
$j=3$					$A^{321}_{\bar{1}0\bar{1}}A^{321}_{\bar{1}\bar{1}0}A^{321}_{\bar{1}\bar{2}1}$		
$j=2$					$A^{221}_{\bar{1}0\bar{1}}A^{221}_{\bar{1}\bar{1}0}A^{221}_{\bar{1}\bar{2}1}$		
$j=1$					$A^{121}_{\bar{1}0\bar{1}}A^{121}_{\bar{1}\bar{1}0}A^{121}_{\bar{1}\bar{2}1}$		
$j=3$						$A^{321}_{\bar{2}\bar{1}\bar{1}}A^{321}_{\bar{2}\bar{2}0}$	
$j=2$						$A^{221}_{\bar{2}\bar{1}\bar{1}}A^{321}_{\bar{2}\bar{2}0}$	
$j=3$							$A^{221}_{\bar{3}\bar{2}\bar{1}}$

由此得到另一个正交关系

$$\sum_{j} A^{jj_1j_2}_{mm_1m_2} A^{jj_1j_2}_{mm_1'm_2'} = \delta_{m_1m_1'}. \tag{3.6-6b}$$

可将 j 和m_1分别看成标志 $A^{jj_1j_2}_{mm_1m_2}$ 的行与列的指数，则式(3.6-4)和(3.6-6b)正是么正矩阵的行与行间及列与列之间的正交归一关系，下面在表 3.6-1 中以 $j_1=2, j_2=1$ 为例，列出了矩阵 $A^{j21}_{mm_1m_2}$。由于 j 的可能值是 3,2,1,m_1 的可能值为 $-2,-1,0,1,2$，可以看出矩阵 $A^{j2\,1}_{mm_1m_2}$ 是由许多小矩阵组成的。在每个小矩阵中，行用 j 来标志，j 由 3 逐行减到m的值。每一列用 m_1 标志，m_1-1 列在 m_1 列的右方。表中的每一个小矩阵对应于不同的m值，第$m-1$个小矩阵在第m个小矩阵的右下方，整个矩阵是 15 维[$15=(2j_2+1)(2j_1+1)$]，而每个小矩阵的维数则取决于要获得某个m值时 m_1, m_2 可能有的组合。

3.6.3 矢量耦合系数的对称性质

根据三角形定则 $j_1+j_2-j\geqslant 0$，$j_1+j-j_2\geqslant 0$，$j+j_2-j_1\geqslant 0$，而且 $|m_1|\leqslant j_1$，$|m_2|\leqslant j_2$，$|m|\leqslant j$。由于 j_1，j_2 是整数或半整数，当 j_1 或 j_2 中有一个是半整数时，j 也为半整数。因此，不难看出，j_1+j_2+j 恒为整数。根据这些性质可以证明下面几个对称关系式：

(1) $$A^{jj_1j_2}_{mm_1m_2}=(-1)^{j_2+m_2}\left(\frac{2j+1}{2j_1+1}\right)^{\frac{1}{2}} A^{j_1jj_2}_{-m_1-mm_2} \tag{3.6-7}$$

证：根据(3.5-15)式

$$\begin{aligned}A^{j_1jj_2}_{-m_1-mm_2} = {}& \delta_{-m_1,-m+m_2}\Delta(j_1jj_2)(2j_1+1)^{\frac{1}{2}} \\ & \times \sum_{r=0}^{j+j_2-j_1}(-1)^r \\ & \cdot \frac{[(j_1+m_1)!(j_1-m_1)!(j_2+m_2)!(j_2-m_2)!}{(j+m-r)!(j_1-j_2-m+r)!(j_2+m_2-r)!} \\ & \times \frac{(j+m)!(j-m)!]^{\frac{1}{2}}}{(j_1-j-m_2+r)!(j_2+j-j_1-r)!r!},\end{aligned}$$

式中

$$\Delta(j_1jj_2) \equiv \left[\frac{(j_1+j-j_2)!(j+j_2-j_1)!(j_1+j_2-j)!}{(1+j_1+j_2+j)!}\right]^{\frac{1}{2}}.$$

令 $r = j_2 + m_2 - r'$,可将上面的求和项改写为

$$(-1)^{j_2+m_2}\sum_{r'=0}^{j_1+j_2-j}(-1)^{r'}$$

$$\cdot\frac{[(j_1+m_1)!(j_1-m)!(j_2+m_2)!(j_2-m_2)!}{(j-j_2+m_1+r')!(j_1-m_1-r')!r'!}$$

$$\cdot\frac{(j+m)!(j-m)!]^{\frac{1}{2}}}{(j_1+j_2-j-r')!(j-j_1-m_2+r')!(j_2+m_2-r')!}.$$

这也正是 $A^{jj_1j_2}_{mm_1m_2}$ 的表达式中对 r' 求和项,因此得到所要证明的式(3.6-7)

用类似的方法还可证明:

$$\begin{aligned}(2)\ A^{jj_1j_2}_{mm_1m_2} &= A^{jj_2j_1}_{-m-m_2-m_1} = (-1)^{j_1+j_2-j}A^{jj_2j_1}_{mm_2m_1}\\ &= (-1)^{j_1+j_2-j}A^{jj_1j_2}_{-m-m_1-m_2}\\ &= (-1)^{j_1-m_1}\left(\frac{2j+1}{2j_2+1}\right)^{1/2}A^{j_2j_1j}_{-m_2m_1-m}. \qquad (3.6\text{-}8)\end{aligned}$$

由于各书用的矢量耦合系数的符号很不相同，为了便于读者查阅参考书，下面列出其他一些作者所用的符号以资对照. 其中数字所代表的书名见本书末所录的参考书目:

1. $A^{jj_1j_2}_{mm_1m_2}$	本　书
2. $S^{(j_1j_2)}_{jm_1m_2}$	E. P. Wigner[1]
3. $C(j_1j_2j(t),m_1m_2m)$	J. P. Elliott and P. G. Dawber[2]
4. $A^{j_1j_2J}_{mM-mM}$, $C^{j_1j_2J}_{m_1m_2M}$	Michael Tinkham[3], J. S. Lomant[7]
5. $(j_1m_1,j_2m_2\|j\tau_jM)$	Morton Hammermesh[4]
6. $S_{JM_1m_1m_2}$	Gerald Barns[5]
7. $(j_1j_2m_1m_2\|JM)$	Volker Heine[6]
8. $C^J_{m_1m_2}$	Paul H. E. Meijer and Edmond Bauer[8]

§ 3.7 Clebsch-Gordan 系列

3.7.1 Clebsch-Gordan 系列的定义

由式(3.6-5a)有

$$\psi_{j_1m_1}(\boldsymbol{r}_1)\psi_{j_2m_2}(\boldsymbol{r}_2)=\sum_j A_{mm_1m_2}^{jj_1j_2}\psi_{jm}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2).$$

由于 ψ 为角动量的本征函数，根据式 (3.1-5) 可知，在转动操作作用下上式成为

$$\sum_{\mu_1}\sum_{\mu_2}D_{\mu_1m_1}^{j_1}(\alpha\beta\gamma)D_{\mu_2m_2}^{j_2}(\alpha\beta\gamma)\psi_{j_1\mu_1}(\boldsymbol{r}_1)\psi_{j_2\mu_2}(\boldsymbol{r}_2)$$

$$=\sum_j\sum_\mu A_{mm_1m_2}^{jj_1j_2}D_{\mu m}^{j}(\alpha\beta\gamma)\psi_{j\mu}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2),\qquad(3.7\text{-}1)$$

其中 $\alpha\beta\gamma$ 代表描述转动的欧勒角，下面为简单计暂予略去. 令

$$\psi_{j\mu}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=\sum_{\mu_1'}A_{\mu\mu_1'\mu_2'}^{jj_1j_2}\psi_{j_1\mu_1'}(\boldsymbol{r}_1)\psi_{j_2\mu_2'}(\boldsymbol{r}_2),$$

代入式(3.7-1)后得到

$$\sum_{\mu_1}\sum_{\mu_2}D_{\mu_1m_1}^{j_1}D_{\mu_2m_2}^{j_2}\psi_{j_1\mu_1}(\boldsymbol{r}_1)\psi_{j_2\mu_2}(\boldsymbol{r}_2)$$

$$=\sum_j\sum_\mu\sum_{\mu_1'}A_{mm_1m_2}^{jj_1j_2}A_{\mu\mu_1'\mu_2'}^{jj_1j_2}D_{\mu m}^{j}\psi_{j_1\mu_1'}(\boldsymbol{r}_1)\psi_{j_2'\mu_2'}(\boldsymbol{r}_2).$$

利用 $\psi_{j_1\mu_1},\psi_{j_2\mu_2}$ 等的正交归一性质，不难证明

$$D_{\mu_1'm_1}^{j_1}D_{\mu_2'm_2}^{j_2}=\sum_j A_{mm_1m_2}^{jj_1j_2}A_{\mu_1'+\mu_2'\mu_1'\mu_2'}^{jj_1j_2}D_{\mu_1'+\mu_2',m}^{j}.\qquad(3.7\text{-}2)$$

这就是 Clebsch-Gordan 系列的定义. 上式代表了完全转动群不可约表示 D^{j_1} 和 D^{j_2} 之间的耦合关系.

3.7.2 逆 Clebsch-Gordan 系列

将式(3.7-2)的两边乘以 $A_{\mu\mu_1\mu-\mu_1}^{\lambda j_1j_2}$，并对 μ_1 求和，得

$$\sum_{\mu_1} A^{\lambda j_1 j_2}_{\mu\mu_1\mu-\mu_1} D^{j_1}_{\mu_1 m_1} D^{j_2}_{\mu_2 m_2}$$

$$= \sum_{\mu_1} \sum_{j} A^{j j_1 j_2}_{m m_1 m_2} A^{\lambda j_1 j_2}_{\mu\mu_1\mu-\mu_1} A^{j j_1 j_2}_{\mu\mu_1\mu_2} D^{j}_{\mu, m_1+m_2}. \quad (3.7\text{-}3a)$$

利用矢量耦合系数的正交关系，可将上式写成

$$\sum_{\mu_1} D^{j_1}_{\mu_1 m_1} D^{j_2}_{\mu_2 m_2} A^{\lambda j_1 j_2}_{\mu\mu_1\mu-\mu_1}$$

$$= \sum_{\mu_1} \sum_{j} D^{j}_{\mu m} A^{j j_1 j_2}_{m m_1 m_2} A^{j j_1 j_2}_{\mu\mu_1\mu_1} A^{\lambda j_1 j_2}_{\mu\mu_1\mu-\mu_1}$$

$$= \sum_{j} D^{j}_{\mu m} A^{j j_1 j_2}_{m m_1 m_2} \sum_{\mu_1} A^{j j_1 j_2}_{\mu\mu_1\mu_2} A^{\lambda j_1 j_2}_{\mu\mu_1\mu_2}$$

$$= \sum_{j} D^{j}_{\mu m} A^{j j_1 j_2}_{m m_1 m_2} \delta_{j\lambda} = D^{\lambda}_{\mu m} A^{\lambda j_1 j_2}_{m m_1 \mu_2}. \quad (3.7\text{-}3b)$$

用上标 j 代替上式中的 λ，将式子两边乘以 $A^{j j_1 j_2}_{m m_1 m-m_1}$，并对 m_1 求和，令 $m = m_1 + m_2$ 并保持不变，得到

$$\sum_{m_1} A^{j j_1 j_2}_{m m_1 m-m_1} A^{j j_1 j_2}_{m m_1 m-m_1} D^{j}_{\mu, m_1+m_2} = D^{j}_{\mu, m_1+m_2}$$

$$= \sum_{m_1} \sum_{\mu_1} A^{j j_1 j_2}_{\mu\mu_1\mu-\mu_1} A^{j j_1 j_2}_{m m_1 m-m_1} D^{j_1}_{\mu_1 m_1} D^{j_2}_{\mu_2 m_2}. \quad (3.7\text{-}4)$$

常把上式称为逆 Clebsch-Gordan 系列的定义．利用此式，如已知 $D^{j_1}_{\mu_1 m_1}$ 和 $D^{j_2}_{\mu_2 m_2}$ 及矢量耦合系数，就可以标出 D^{j}_{μ, m_1+m_2}.

3.7.3 球谐函数的某些性质

由于转动算符的不可约表示只涉及到空间的角坐标，因此在不可约表示 D^j 中常令其宗量的模 $r = 1$，只标出有关的角坐标．下面利用 Clebsch-Gordan 系列的定义推导与球谐函数有关的性质，这些性质在讨论原子和分子问题时是经常要用到的．

(1) 球谐函数的相加定理：令

$$g \equiv \sum_{m} Y^*_{lm}(\theta_1, \varphi_1) Y_{lm}(\theta_2, \varphi_2), \quad (3.7\text{-}5a)$$

如 $\hat{P}_u$ 是与转动操作 R 相对应的算符，根据定义

$$\hat{P}_u Y_{lm}(\theta'_1,\varphi'_1) = Y_{lm}[R^{-1}(\theta'_1,\varphi'_1)], \tag{3.7-5b}$$

$$\hat{P}_u Y_{lm}(\theta'_2,\varphi'_2) = Y_{lm}[R^{-1}(\theta'_2,\varphi'_2)], \tag{3.7-5c}$$

(θ'_1,φ'_1) 和 (θ'_2,φ'_2) 都是单位球面 $(r=1)$ 上的点的极坐标. 令

$$R^{-1}(\theta'_1,\varphi'_1) = (\theta_1,\varphi_1),$$

$$R^{-1}(\theta'_2,\varphi'_2) = (\theta_2,\varphi_2),$$

代入式 (3.7-5a)—(3.7-5c) 后，得

$$\begin{aligned} g &= \sum_m Y^*_{lm}(\theta_1,\varphi_1)Y_{lm}(\theta_2,\varphi_2) \\ &= \sum_m [\hat{P}_u Y_{lm}(\theta'_1,\varphi'_1)]^*[\hat{P}_u Y_{lm}(\theta'_2,\varphi'_2)] \\ &= \sum_m \sum_{m_1} \sum_{m_2} D^{l*}_{m_1 m}(\alpha,\beta,\gamma)Y^*_{lm_1}(\theta'_1,\varphi'_1)D^l_{m_2 m}(\alpha, \\ &\quad \beta,\gamma)Y_{lm_2}(\theta'_2,\varphi'_2)], \end{aligned} \tag{3.7-6a}$$

这里 α,β,γ 是与转动操作 R 有关的欧勒角.

利用不可约表示 $D^l(\alpha\beta\gamma)$ 的么正性质

$$\begin{aligned} &\sum_m D^{l*}_{m_1 m}(\alpha\beta\gamma)D^l_{m_2 m}(\alpha\beta\gamma) \\ &= \sum_m [D^l_{mm_1}(\alpha\beta\gamma)]^{-1}D^l_{m_2 m}(\alpha\beta\gamma) = \delta_{m_1 m_2}, \end{aligned}$$

可将式 (3.7-6a)简化成

$$\begin{aligned} g &= \sum_m Y^*_{lm}(\theta_1,\varphi_1)Y_{lm}(\theta_2,\varphi_2) \\ &= \sum_m Y^*_{lm}(\theta'_1,\varphi'_1)Y_{lm}(\theta'_2,\varphi'_2). \end{aligned} \tag{3.7-6b}$$

上式说明了 g 在转动操作下的不变性. 如令 $\theta_1=0$, $\theta_2=\theta$, $\varphi_1=\varphi_1$, $\varphi_2=0$, 即 θ 为球面上两点的矢径之间的夹角. 则

$$g = \sum_m Y^*_{lm}(0,\varphi_1)Y_{lm}(\theta,0).$$

由于 $$Y^*_{lm}(0,\varphi_1) = \delta_{m,0}\left(\frac{2l+1}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}},$$

在这个特殊的情况

$$Y_{l0}(\theta, 0) = \left(\frac{2l+1}{4\pi}\right)^{-\frac{1}{2}} \sum_m Y^*_{lm}(\theta'_1, \varphi'_1) Y_{lm}(\theta'_2, \varphi'_2), \quad (3.7\text{-}7)$$

其中，(θ'_1,φ'_1)、(θ'_2,φ'_2)，分别为 (θ_1,φ_1)、(θ_2,φ_2)经转动$R(\alpha\beta\gamma)$操作后的球面坐标. 由于矢径夹角在转动操作下是不变的，θ 也就是 (θ'_1,φ'_1) 和 (θ'_2,φ'_2) 两点矢径间的夹角. 上式就是熟知的球谐函数相加定理. 由于

$$Y_{l0}(\theta, 0) = \left(\frac{2l+1}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} P_l(\cos\theta),$$

式中的 $P_l(\cos\theta)$ 是 Legendre 多项式，代入式(3.7-7)后，得

$$P_l(\cos\theta) = \left(\frac{4\pi}{2l+1}\right) \sum_m Y^*_{lm}(\theta'_1, \varphi'_1) Y_{lm}(\theta'_2, \varphi'_2). \quad (3.7\text{-}8)$$

(2) 不可约表示 D^l 与球谐函数的关系：设经转动操作 $R(\alpha\beta\gamma)$ 作用后，球面上坐标为 (θ_1, φ_1) 和 (θ_2,φ_2) 的两点变换到 (θ'_1,φ'_1) 和 (θ'_2,φ'_2)，分别表示为

$$R(\theta_1,\varphi_1) = (\theta'_1, \varphi'_1),$$
$$R(\theta_2,\varphi_2) = (\theta'_2, \varphi'_2).$$

设 $\theta_1 = 0$，$\theta_2 = \theta$，$\varphi_2 = 0$，显然 θ 即为球面上两点矢径之间的夹角. 如取欧勒角 $\gamma = 0$，即

$$R(\alpha\beta\gamma) = R(\alpha\beta 0),$$

则

$$R(\alpha\beta\gamma) = R_\alpha R_\beta R_\gamma = R_\alpha R_\beta,$$

而

$$R_\beta(\theta_1,\varphi_1) = R_\beta(0,\varphi_1) = (\beta, 0).$$

这是因为 $(0_1,\varphi_1)$ 实际上即为 z 轴与球面交点的球面坐标，φ_1 并无意义，因而当绕 y 轴旋转 β 角后，该点在球面上的位置即变为 $(\beta,0)$，可参见图 3.1-1. 因此

$$R(\alpha\beta 0)(\theta_1,\varphi_1) = R_\alpha(\beta, 0) = (\beta, \alpha),$$

即

$$\theta'_1 = \beta, \quad \varphi'_1 = \alpha, \quad (3.7\text{-}9)$$

另一方面，根据球谐函数的变换性质

$$\hat{P}_R Y_{lm}(\theta_2', \varphi_2') = \sum_{m'} D^l_{m'm}(\alpha\beta\gamma) Y_{lm'}(\theta_2', \varphi_2'),$$

但

$$\hat{P}_R Y_{lm}(\theta_2', \varphi_2') = Y_{lm}[R^{-1}(\theta_2', \varphi_2')] = Y_{lm}(\theta_2, \varphi_2),$$

故得

$$Y_{lm}(\theta, 0) = \sum_{m'} D^l_{m'm}(\alpha\beta 0) Y_{lm'}(\theta_2', \varphi_2'),$$

代入式(3.7-7)得

$$\left(\frac{4\pi}{2l+1}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{m'} Y^*_{lm'}(\beta, \alpha) Y_{lm'}(\theta_2', \varphi_2')$$

$$= \sum_{m'} D^l_{m'0}(\alpha\beta 0) Y_{lm'}(\theta_2', \varphi_2').$$

将上式两边乘以 $Y^*_{lm'}(\theta_2', \varphi_2')$ 并在球面上积分得

$$D^l_{m'0}(\alpha\beta 0) = \left(\frac{4\pi}{2l+1}\right)^{\frac{1}{2}} Y^*_{lm'}(\beta, \alpha). \qquad (3.7\text{-}10)$$

(3) 球谐函数的耦合定则：将式(3.7-10)代入式(3.7-2)，并令 $m_1 = m_2 = 0$，得

$$D^{j_1}_{\mu_1 0}(\alpha\beta 0) D^{j_2}_{\mu_2 0}(\alpha\beta 0)$$

$$= \frac{4\pi}{[(2j_1+1)(2j_2+1)]^{\frac{1}{2}}} Y^*_{j_1\mu_1}(\beta, \alpha) Y^*_{j_2\mu_2}(\beta, \alpha)$$

$$= \sum_j A^{jj_1j_2}_{\mu_1+\mu_2\mu_1\mu_2} A^{jj_1j_2}_{000} \left[\frac{4\pi}{2j+1}\right]^{\frac{1}{2}} Y^*_{j\mu_1+\mu_2}(\beta, \alpha). \qquad (3.7\text{-}11a)$$

由此得到球谐函数的耦合定则

$$Y_{j_1\mu_1}(\beta, \alpha) Y_{j_2\mu_2}(\beta, \alpha) = \sum_j \left[\frac{(2j_1+1)(2j_2+1)}{4\pi(2j+1)}\right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\cdot A^{jj_1j_2}_{\mu\mu_1\mu_2} A^{jj_1j_2}_{000} Y_{j, \mu_1+\mu_2}(\beta, \alpha). \qquad (3.7\text{-}11b)$$

将上式的两边乘以 $Y^*_{j_3\mu_3}(\beta, \alpha)$，然后在球面上积分得

$$\int Y^*_{j_3\mu_3}(\beta, \alpha) Y_{j_2\mu_2}(\beta, \alpha) Y_{j_1\mu_1}(\beta, \alpha) d\Omega$$

$$= \sum_{j} \left[\frac{(2j_1+1)(2j_2+1)}{4\pi(2j+1)} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\cdot A^{jj_1j_2}_{\mu_3\mu_1\mu_2} A^{jj_1j_2}_{000} \delta_{\mu_3,\mu_1+\mu_2} \delta_{j,j_3}, \qquad (3.7\text{-}12)$$

只有当 $\mu_3 = \mu_1 + \mu_2$ 时，积分才不是零。

§ 3.8 张 量 算 符

由 § 2.1 已知，当对实体施行对称操作，使某矢量 $\boldsymbol{r}$ 变成 $\boldsymbol{r}'$ 时，

$$\boldsymbol{r}' = R\boldsymbol{r}.$$

如设和这个对称操作相对应的算符是 $\hat{P}_R$，则

$$\hat{P}_R \psi(\boldsymbol{r}) = \psi(R^{-1}\boldsymbol{r}) = \psi'(\boldsymbol{r}),$$

即当矢量 $\boldsymbol{r}$ 变成 $\boldsymbol{r}'$ 时 $\psi(\boldsymbol{r})$ 变成 $\hat{P}_R\psi(\boldsymbol{r})$，因而可使作用在 $\psi(\boldsymbol{r})$ 上的算符 $\hat{F}$ 变换成 $\hat{P}_R \hat{F} \hat{P}_R^{-1}$. 本节将讨论如何根据算符的变换性质来对算符进行分类.

3.8.1 矢量算符

如果 $\hat{F}$ 的变换性质满足条件

$$\hat{P}_R \hat{F} \hat{P}_R^{-1} = R^{-1}\hat{F} = \hat{F}', \qquad (3.8\text{-}1)$$

可称 $\hat{F}$ 为矢量算符. 可将 $\hat{F}$ 的三个分量 $F_i(i = 1,2,3)$ 的变换性质写成

$$\hat{P}_R \hat{F}_i \hat{P}_R^{-1} = \hat{F}'_i = \sum R^{-1}_{ij} \hat{F}_j = \sum R_{ji} \hat{F}_j \ (i = 1,2,3). \quad (3.8\text{-}2)$$

例 证明梯度算符 $\nabla = \boldsymbol{i}\frac{\partial}{\partial x} + \boldsymbol{j}\frac{\partial}{\partial y} + \boldsymbol{k}\frac{\partial}{\partial z}$ 是矢量算符.

证 取 $x_1 = x$，$x_2 = y$，$x_3 = z$，则 $\hat{F}_i = \frac{\partial}{\partial x_i}$，经转动操作 R 作用后，$\boldsymbol{r}' = R\boldsymbol{r}$，$x'_i = \sum_{j} R_{ij}x_j$，

而
$$\frac{\partial}{\partial x_i} = \sum_{j} \frac{\partial x'_j}{\partial x_i} \frac{\partial}{\partial x'_j} = \sum_{j} R_{ji} \frac{\partial}{\partial x'_j}.$$

根据算符变换的性质

$$\hat{P}_R \hat{F}_i(\boldsymbol{r}) \hat{P}_R^{-1} = \hat{F}_i(R^{-1}\boldsymbol{r}),$$

而 $$\boldsymbol{r} = R^{-1}\boldsymbol{r}',$$

故得 $$\hat{P}_R \hat{F}_i \hat{P}_R^{-1} = \sum_j R_{ji} \hat{F}_j.$$

可见梯度算符的分量满足式(3.8-2)，即为矢量算符.

3.8.2 二级张量算符

如果 $\hat{F}$ 有 9 个分量 $\hat{F}_{ij}(i = 1, 2, 3; j = 1,2,3)$，而且 $\hat{F}_{ij}$ 的变换性质为

$$\hat{P}_R \hat{F}_{ij} \hat{P}_R^{-1} = \hat{F}'_{ij} = \sum_k \sum_l R_{ik}^{-1} R_{jl}^{-1} \hat{F}_{kl}$$

$$= \sum_k \sum_l R_{ki} R_{lj} \hat{F}_{kl}, \tag{3.8-3}$$

则 $\hat{F}$ 称为二级张量算符. 如将 $\hat{F}_{ij}$ 写成 $\hat{F}_\alpha$ $(\alpha = 1,2,\cdots,9)$ 则可将式(3.8-3)写成

$$\hat{F}'_\alpha = \sum_{\beta=1}^{9} D(R)_{\beta\alpha} \hat{F}_\beta. \tag{3.8-4}$$

比较式(3.8-3)与式(3.8-4)得

$$D(R)_{\beta\alpha} = D(R)_{kl,ij} = R_{ki} R_{lj}, \tag{3.8-5}$$

即 $\hat{F}_{ij}$ 依直接乘积 $R \otimes R$ 变换. 由于坐标变换属完全转动群 D^1，因此二级张量算符依完全转动群 $D^1 \otimes D^1$ 变换. 根据式 (3.5-19c)

$$D^1 \otimes D^1 = D^0 + D^1 + D^2,$$

即式 (3.8-4) 代表的 9 维表示可以简约成一个在转动操作下不变的不可约表示 D^0，一个三维的不可约表示 D^1 和一个五维的不可约表示 D^2. 下面用另一种表达方式来说明任何一个二级张量算符所具有的性质. 将 F 写成

$$F = \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & F_{13} \\ F_{21} & F_{22} & F_{23} \\ F_{31} & F_{32} & F_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F_{11} & 0 & 0 \\ 0 & F_{22} & 0 \\ 0 & 0 & F_{33} \end{pmatrix}$$

$$
+\frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & F_{12}-F_{21} & F_{13}-F_{31} \\ F_{21}-F_{12} & 0 & F_{23}-F_{32} \\ F_{31}-F_{13} & F_{32}-F_{23} & 0 \end{pmatrix}
$$

$$
+\frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & F_{12}+F_{21} & F_{13}+F_{31} \\ F_{21}+F_{12} & 0 & F_{23}+F_{32} \\ F_{13}+F_{31} & F_{32}+F_{23} & 0 \end{pmatrix}
$$

$$
=\frac{1}{3}\begin{pmatrix} T & & \\ & T & \\ & & T \end{pmatrix}+\begin{pmatrix} 0 & A_3 & -A_2 \\ -A_3 & 0 & A_1 \\ A_2 & -A_1 & 0 \end{pmatrix}
$$

$$
+\begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} \\ S_{12} & S_{22} & S_{23} \\ S_{13} & S_{23} & -(S_{11}+S_{22}) \end{pmatrix}, \tag{3.8-6}
$$

式中的

$$
T = F_{11} + F_{22} + F_{33}. \tag{3.8-7a}
$$

$$
A_k = \frac{1}{2}\varepsilon_{ijk}(F_{ij} + F_{ji}), \tag{3.8-7b}
$$

式中,如 i,j,k 依 1,2,3 的顺序循环,$\varepsilon_{ijk}=1$; 否则为 (-1). 如果有二个以上的指标重复则为零. 即

$$
\varepsilon_{123}=\varepsilon_{231}=\varepsilon_{321}=1,\quad \varepsilon_{132}=\varepsilon_{213}=\varepsilon_{321}=-1;
$$

其他为零.

$$
S_{ij} = \frac{1}{2}\left(F_{ij} + F_{ji} - \frac{2}{3}T\delta_{ij}\right), \tag{3.8-7c}
$$

T 代表对角项之和,依完全转动群的不可约表示 D^0 变换, A 是一个反对称的二级张量,依 D^1 变换, S 则为矩阵迹为零的对称张量,依 D^2 变换.

3.8.3 其他的高级张量算符

如 $\hat{F}_{ijkl}\cdots$ 的变换性质为

$$
\hat{P}_R\hat{F}_{ijkl}\cdots\hat{P}_R^{-1} = \sum R_{i'i}R_{j'j}R_{k'k}R_{l'l}\cdots\hat{F}_{i'j'k'l'}\cdots, \tag{3.8-8}
$$

则 $F_{ijkl}\cdots$ 称为 n 级张量算符, n 是 $\hat{F}$ 下标的数目. 显然,矢量算

符也可看作一级张量算符.

3.8.4 不可约张量算符

如果算符 $\hat{F}=\hat{T}^L_M$ 在转动操作下的变换性质是

$$\hat{P}_R\hat{T}^L_M\hat{P}_R^{-1}=\sum_{M'}D^L_{M'M}(R)\hat{T}^L_{M'},\tag{3.8-9}$$

则 $D^L(R)$ 是完全转动群的不可约表示，对于某一个 L 值 M 可取的值是 $M=-L,-L+1,\ -L+2\cdots0,1,2\cdots L-1,\ L$ 等共 $2L+1$ 个值. 即对于一定的 T，$\hat{T}^L_M$ 共有 $(2L+1)$个，具有上述性质的算符称为不可约张量算符.

在式(3.4-15)中令 $\alpha=\delta\theta$,则可将该式改写成

$$\hat{P}_R=\exp\left[-\frac{i}{\hbar}\delta\theta\boldsymbol{n}\cdot\hat{\boldsymbol{L}}\right].$$

如取 $\boldsymbol{n}$ 沿 z 轴,即令 $\hat{P}_R$ 为绕 z 轴作无穷小转动相对应算符，则可有关系

$$\begin{aligned}\hat{P}_R\hat{T}^L_M P_R^{-1}&=\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\delta\theta\hat{L}_z\right)\hat{T}^L_M\exp\left(\frac{i}{\hbar}\delta\theta\hat{L}_z\right)\\&=\sum_{M'}D^L_{M'M}(\delta\theta,0,0)\hat{T}^L_{M'}\\&=\sum_{M'}\delta_{M'M}\exp(-iM\delta\theta)\hat{T}^L_{M'}.\end{aligned}$$

将上式左方的指数项用级数展开，可将式子重写成如下的形式:

$$\left(1-\frac{i\delta\theta}{\hbar}\hat{L}_z\right)\hat{T}^L_M\left(1+\frac{i\delta\theta}{\hbar}\hat{L}_z\right)=\exp(-iM\delta\theta)\hat{T}^L_M.$$

在展开式中左边只保留 $\delta\theta$ 的一次项. 如果对右边的指数函数也作相应的展开,便得到:

$$\hat{L}_z\hat{T}^L_M-\hat{T}^L_M\hat{L}_z=M\hbar\hat{T}^L_M,\tag{3.8-10a}$$

即

$$[\hat{L}_z,\hat{T}^L_M]=M\hbar\hat{T}^L_M.\tag{3.8-10b}$$

同理可证

$$[\hat{L}_{\pm},\hat{T}^L_M] = [(L\pm M+1)(L\mp M)]^{\frac{1}{2}}\hbar\hat{T}^L_{M\pm 1}. \quad (3.8\text{-}11)$$

式 (3.8-10b) 和 (3.8-11) 是 Racah 对于不可约张量算符的定义. 上标 L 为不可约张量的级次.

例 证明矢量算符 $\hat{\boldsymbol{A}}$ 的分量可组成一级不可约张量算符.

证 令 $\hat{P}_R$ 是相当于绕 z 轴作角度为 $\delta\theta$ 的无穷小转动的算符, $R=\begin{pmatrix}1 & -\delta\theta & 0\\ \delta\theta & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}$. 根据式(3.8-2),

$$\hat{P}_R\hat{A}_z\hat{P}_R^{-1} = \hat{A}'_z = \hat{A}_z - \frac{i\delta\theta}{\hbar}(\hat{L}_z\hat{A}_z - \hat{A}_z\hat{L}_z) = \hat{A}_z,$$

即 $[\hat{L}_z,\hat{A}_z]=0$, 即 $\hat{A}_z = T^1_0$. 同理可证

$$[\hat{L}_{\pm},\hat{A}_z] = [\hat{L}_{\pm},\hat{T}^1_0] = [\hat{L}_x\hat{A}_z]\pm i[\hat{L}_y,\hat{A}_z] = \sqrt{2}\hbar\hat{T}^1_{\pm 1}.$$

如 $\hat{P}_R$ 是相当于绕 x 轴作角度为 $\delta\theta$ 的无穷小转动,

$$R=\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & -\delta\theta\\ 0 & \delta\theta & 1\end{pmatrix}$$

则

$$\hat{P}_R\hat{A}_z\hat{P}_R^{-1} = \hat{A}_z - \frac{i\delta\theta}{\hbar}(\hat{L}_x\hat{A}_z - \hat{A}_z\hat{L}_x) = -\delta\theta A_y + A_z,$$

由此得

$$[\hat{L}_x,\hat{A}_z] = \frac{\hbar}{i}\hat{A}_y.$$

同理,如 $\hat{P}_R$ 是绕 y 轴作角度 $\delta\theta$ 的无穷小转动的算符

$$R=\begin{pmatrix}1 & 0 & \delta\theta\\ 0 & 1 & 0\\ -\delta\theta & 0 & 1\end{pmatrix},$$

则

$$\hat{P}_R\hat{A}_z\hat{P}_R = \hat{A}_z - \frac{i\delta\theta}{\hbar}[\hat{L}_y\hat{A}_z - \hat{A}_z\hat{L}_y] = \hat{A}'_z = \hat{A}_z + \delta\theta\hat{A}_x,$$

因此 $[\hat{L}_y,\hat{A}_z] = -\frac{\hbar}{i}\hat{A}_x$. 由以上结果得到

$$\hat{T}^1_{\pm 1} = \frac{1}{\sqrt{2}\hbar}\{[\hat{L}_x, \hat{A}_z] \pm i[\hat{L}_y, \hat{A}_z]\}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}\hbar}\left[\frac{\hbar}{i}\hat{A}_y \mp \hbar\hat{A}_x\right] = \mp\frac{1}{\sqrt{2}}[\hat{A}_x \pm i\hat{A}_y].$$

用直接代入的方法很容易验证如此得到的 $\hat{T}^1_0$，$\hat{T}^1_{\pm 1}$ 满足 Racah 的定义式(3.8-10b)和(3.8-11).

3.8.5 不可约张量算符的乘积

令1，2代表两个独立的变数，$\hat{T}^{L_1}_{M_1}(1)$，$\hat{T}^{L_2}_{M_2}(2)$ 是两个不可约张量算符，下面将证明它们的乘积组成的不可约张量算符 $\hat{T}^L_M(1,2)$可写成

$$\hat{T}^L_M(1,2) = \sum_{M_1} A^{L\ L_1\ L_2}_{M M_1 M-M_1}\hat{T}^{L_1}_{M_1}(1)\hat{T}^{L_2}_{M-M_1}(2), \qquad (3.8\text{-}12)$$

L，L_1 和 L_2 要满足三角形关系.

证 为了证明式(3.8-12)，首先要证明由此式定义的$\hat{T}^L_M(1,2)$满足不可约张量算符的变换性质式(3.8-9). 为此，对式(3.8-12)做如下变换:

$$\hat{P}_R\hat{T}^L_M(1,2)\hat{P}_R^{-1} = \sum_{M_1'}\sum_{M_2'}\hat{T}^{L_1}_{M_1'}(1)\hat{T}^{L_2}_{M_2'}(2)$$

$$\times\sum_{M_1} A^{L\ L_1\ L_2}_{M M_1 M-M_1}D^{L_1}_{M_1'M_1}D^{L_2}_{M_2'M-M_1},$$

利用 Clebsch-Gordan 系列的定义

$$\hat{P}_R\hat{T}^L_M(1,2)\hat{P}_R^{-1}$$

$$= \sum_{M_1'}\sum_{M_2'}\hat{T}^{L_1}_{M_1'}(1)\hat{T}^{L_2}_{M_2'}(2)\sum_{M_1} A^{L\ L_1\ L_2}_{M M_1 M-M_1}\sum_{L'} A^{L'\ \ L_1\ L_2}_{M_1'+M_2' M_1' M_2'}$$

$$\times A^{L'\ L_1\ L_2}_{M\ M_1 M-M_1}D^{L'}_{M_1'+M_2',M}$$

$$= \sum_{M_1'}\sum_{M_2'}\hat{T}^{L_1}_{M_1'}(1)\hat{T}^{L_2}_{M_2'}(2)\sum_{L'} A^{L'\ \ L_1\ L_2}_{M_1'+M_2' M_1' M_2'}D^{L'}_{M_1'+M_2',M}$$

$$\times\sum_{M_1} A^{L\ L_1\ L_2}_{M M_1 M-M_1}A^{L'\ L_1\ L_2}_{M M_1 M-M_1}.$$

利用矢量耦合系数的正交关系，可将上式简化为

$$\hat{P}_R\hat{T}^L_M(1,2)\hat{P}_R^{-1}=\sum_{M_1'}\sum_{M_2'}\hat{T}^{L_1}_{M_1'}(1)\hat{T}^{L_2}_{M_2'}(2)D^L_{M_1'+M_2',M}A^{L\ L_1\ L_2}_{M_1'+M_2'M_1'M_2'}.$$

以上诸式中所有的完全转动群不可约表示 D^j 都是转动角度 (α,β,γ)的函数，令 $M'=M_1'+M_2'$，可将上式写成

$$\hat{P}_R\hat{T}^L_M(1,2)\hat{P}_R^{-1}=\sum_{M'}D^L_{M',M}\sum_{M_1'}A^{L\ L_1\ L_2}_{M'\ M_1'M'-M_1'}\hat{T}^{L_1}_{M_1'}(1)\hat{T}^{L_2}_{M'-M_1'}(2)$$

$$=\sum_{M'}D^L_{M'M}\hat{T}^L_{M'}(1,2). \qquad (3.8\text{-}13)$$

式(3.8-13)说明式(3.8-12)所示的算符 $\hat{T}^L_M(1,2)$ 满足不可约张量算符所满足的变换性质.

例 如 $U^1_0(1)$，$U^1_{\pm1}(1)$ 及 $V^1_0(2)V^1_{\pm1}(2)$ 是两个一级的不可约张量算符，试将它们的乘积组成不可约张量算符.

证 由三角形定则，乘积中不可约张量的级次只可能为 $L=2,1$ 和 0. 由式(3.8-12)和矢量耦合系数的表达式可写成

$$\hat{T}^0_0=\sum_{M_1}A^{0L_1L_2}_{0M_1-M_1}\hat{T}^{L_1}_{M_1}\hat{T}^{L_2}_{-M_1}=\sum_{M_1}A^{0L_1L_1}_{0M_1-M_1}\hat{U}^1_{M_1}\hat{V}^1_{-M_1}.$$

由于

$$A^{0L_1L_1}_{0M_1-M_1}=(-1)^{L_1-M_1}\frac{1}{\sqrt{2L_1+1}},$$

由此得到

$$\hat{T}^0_0=-\sum_{M_1}(-1)^{M_1}\frac{1}{\sqrt{3}}\hat{U}^1_{M_1}\hat{V}^1_{-M_1}$$

$$=-\frac{1}{\sqrt{3}}[\hat{U}^1_0\hat{V}^1_0-(\hat{U}^1_1\hat{V}^1_{-1}+\hat{U}^1_{-1}\hat{V}^1_1)],$$

$$\hat{T}^1_{\pm1}=\sum_{M_1}A^{1\ L_1\ L_2}_{\pm1M_1\pm1-M_1}\hat{T}^{L_1}_{M_1}\hat{T}^{L_2}_{\pm1-M_1}$$

$$=\sum_{M_1}A^{1\ 1\ 1}_{\pm1M_1\pm1-M_1}\hat{T}^1_{M_1}(1)\hat{T}^1_{\pm1-M_1}(2)$$

$$=A^{1\ 1\ 1}_{\pm1\pm10}\hat{U}^1_{\pm1}\hat{V}^1_0+A^{1\ 1\ 1}_{\pm1\ 0\pm1}\hat{U}^1_0\hat{V}^1_{\pm1}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}[\pm \hat{U}^1_{\pm 1}\hat{V}^1_0 \mp \hat{U}^1_0\hat{V}^1_{\pm 1}].$$

同理

$$\hat{T}^1_0 = \sum_{M_1} A^{1\ 1\ 1}_{0M_1-M_1}\hat{T}^1_{M_1}\hat{T}^1_{-M_1} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\hat{U}^1_1\hat{V}^1_{-1} - \hat{U}^1_{-1}\hat{V}^1_1],$$

$$\hat{T}^2_0 = \frac{1}{\sqrt{6}}[2\hat{U}^1_0\hat{V}^1_0 + \hat{U}^1_1\hat{V}^1_{-1} + \hat{U}^1_{-1}\hat{V}^1_1],$$

$$\hat{T}^2_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}[\hat{U}^1_1\hat{V}^1_0 + \hat{U}^1_0\hat{V}^1_1],\ \hat{T}^2_2 = \hat{U}^1_1\hat{V}^1_1,$$

$$\hat{T}^2_{-2} = \hat{U}^1_{-1}\hat{V}^1_{-1},$$

$$\hat{T}^2_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\hat{U}^1_0\hat{V}^1_{-1} + \hat{V}^1_0\hat{U}^1_{-1}].$$

§ 3.9 不可约张量算符矩阵元的简约，Wigner-Eckart 定理

在许多物理问题中经常要涉及到不可约张量算符矩阵元的数值，本节将证明可将这个矩阵元写成

$$\langle j_1m_1|\hat{T}^L_M|j_2m_2\rangle = A^{j_1\ L\ j_2}_{m_1Mm_2}\langle j_1\|\hat{T}^L\|j_2\rangle. \qquad (3.9\text{-}1)$$

上式的物理意义是，可以把矩阵元看成是两个部分组成的．一部分用矢量耦合系数表示，与问题的对称性有关，另一部分则用 $\langle j_1\|\hat{T}^L\|j_2\rangle$ 表示，随具体的物理问题而异，常把这个关系式称为 Wigner-Eckart 定理，现在分两步来证明

(一) 只有当 $m_1=M+m_2$ 时 $\langle j_1m_1|\hat{T}^L_M|j_2m_2\rangle$ 才有异于零的值

利用(3.8-10a)和角动量算符的厄密性得

$$\begin{aligned}
&\langle j_1m_1|\hat{L}_z\hat{T}^L_M - \hat{T}^L_M\hat{L}_z|j_2m_2\rangle \\
&\quad = \langle\hat{L}_zj_1m_1|\hat{T}^L_M|j_2m_2\rangle - \langle j_1m_1|\hat{T}^L_M|\hat{L}_zj_2m_2\rangle \\
&\quad = m_1\hbar\langle j_1m_1|\hat{T}^L_M|j_2m_2\rangle - m_2\hbar\langle j_1m_1|\hat{T}^L_M|j_2m_2\rangle \\
&\quad = (m_1-m_2)\hbar\langle j_1m_1|\hat{T}^L_M|j_2m_2\rangle
\end{aligned}$$

$$= M\hbar\langle j_1m_1|\hat{T}^L_M|j_2m_2\rangle,$$

即

$$(m_1 - m_2 - M)\hbar\langle j_1m_1|\hat{T}^L_M|j_2m_2\rangle = 0. \qquad (3.9\text{-}2)$$

如 $\langle j_1m_1|\hat{T}^L_M|j_2m_2\rangle \neq 0$，必须有 $m_1 = M + m_2$.

在物理问题中，不可约张量算符常代表某种相互作用的算符，其矩阵元即跃迁矩阵元，$\phi_{j_1m_1}$ 代表末态波函数，$\phi_{j_2m_2}$ 代表初态波函数，$m_1 = M + m_2$，即熟知的角动量分量的守恒定则.

（二）$\langle j_1m_1|\hat{T}^L_M|j_2m_2\rangle$ 与 m_1, M 及 m_2 的联系

由于 $\phi_{j_2m_2} = |j_2m_2\rangle$ 是角动量算符的本征态，$\hat{T}^L_M$ 是不可约张量算符，则可由 $\hat{T}^L_M\phi_{j_2m_2}$ 构成函数

$$\phi_{jm} = \sum_{m_2} A^{j\,L\,j_2}_{mMm_2}\hat{T}^L_M\phi_{j_2m_2}. \qquad (3.9\text{-}3)$$

ϕ_{jm} 也是角动量算符的本征态，并且属于完全转动群不可约表示 D^j 的 m 列. 因为由式(3.8-10a)可得

$$\hat{J}_z\phi_{jm} = \sum_{m_2} A^{j\,L\,j_2}_{mMm_2}\hat{J}_z\hat{T}^L_M\phi_{j_2m_2}$$

$$= \sum_{m_2} A^{j\,L\,j_2}_{mMm_2}(M\hbar\hat{T}^L_M + \hat{T}^L_M\hat{J}_z)\phi_{j_2m_2}$$

$$= \sum_{m_2} A^{j\,L\,j_2}_{mMm_2}(M + m_2)\hbar\hat{T}^L_M\phi_{j_2m_2}.$$

由于 $M + m_2$ 必须和 m 相等，上式简化为

$$\hat{J}_z\phi_{jm} = m\hbar\sum_{m_2} A^{j\,L\,j_2}_{mMm_2}\hat{T}^L_M\phi_{j_2m_2} = m\hbar\phi_{jm}. \qquad (3.9\text{-}4)$$

同理可证

$$\hat{J}_\pm\phi_{jm} = [(j \pm m + 1)(j \mp m)]^{\frac{1}{2}}\hbar\phi_{j,m\pm1}. \qquad (3.9\text{-}5)$$

将 ϕ_{jm} 表达式(3.9-3)两边乘以 $A^{j\,L\,j_2}_{m\,M'm'_2}$ 并对 j 求和，注意到

$$\sum_j A^{j\,L\,j_2}_{m\,M'm'_2}A^{j\,L\,j_2}_{mMm_2} = \delta_{M'M}\delta_{m'_2m_2},$$

得

$$\sum_{j} A_{mM'm_2'}^{jLj_2}\phi_{jm} = \sum_{m_2} \delta_{M'M}\delta_{m_2'm_2}\hat{T}_M^L\phi_{j_2m_2},$$

即

$$\hat{T}_M^L\phi_{j_2m_2} = \sum_{j} A_{mMm_2}^{jLj_2}\phi_{jm},$$

因此

$$\langle j_1m_1|\hat{T}_M^L|j_2m_2\rangle = \sum_{j} A_{mMm_2}^{jLj_2}\langle j_1m_1|jm\rangle,$$

其中

$$\langle j_1m_1|jm\rangle = \int \phi_{j_1m_1}^*\phi_{jm}d\tau.$$

根据第二章介绍的不可约表示的基矢的性质可知，除非 $j_1 = j$，$m_1 = m$，上式为零，且积分数值与列的指标 m_1 无关. 由 ϕ_{jm} 的表达式 (3.9-3) 可见，上述积分仅依赖于 j_1，L 和 j_2，可记为 $\langle j_1\|T^L\|j_2\rangle$. 因此

$$\langle j_1m_1|\hat{T}_M^L|j_2m_2\rangle = A_{m_1Mm_2}^{j_1Lj_2}\langle j_1\|T^L\|j_2\rangle, \qquad (3.9\text{-}6)$$

常将 $\langle j_1\|T^L\|j_2\rangle$ 称为双线矩阵元.

由于矢量耦合系数是已知的，根据上式可以定性地讨论跃迁矩阵元式(3.9-1)与对称性的关系，而 $\langle j_1\|\hat{T}^L\|j_2\rangle$ 则可作为参数，由有关实验测定，下面举例说明.

例 利用 Wigner-Eckart 定理讨论电偶极跃迁的谱线强度.

电偶极跃迁的矩阵元具有形式 $\langle j_1m_1|-e\boldsymbol{r}|j_2m_2\rangle$. $(-e\boldsymbol{r})$ 是矢量算符，其矩阵元可通过讨论一级张量算符 $\hat{T}_M^1$ 的矩阵元 $\langle j_1m_1|\hat{T}_M^1|j_2m_2\rangle(M = 0, \pm 1)$ 而得到.

显然，j_1, 1, j_2 必须满足三角形关系 $j_1 = j_2 + 1$, $j_1 = j_2$, $j_1 = j_2 - 1$. 下面就三种情况分别讨论:

(a) $j_1 = j_2 + 1$

(1) $M = 0$, $\langle j_1m_1|\hat{T}_0^1|j_2m_2\rangle = A_{m_2\ 0m_2}^{j_2+1\ 1j_2}\langle j_1\|T^1\|j_2\rangle\delta_{m_1,m_2}$

$$= \left[\frac{(j_2 + m_2 + 1)(j_2 - m_2 + 1)}{(2j_2 + 1)(j_2 + 1)}\right]^{\frac{1}{2}}\langle j_1\|T^1\|j_2\rangle\delta_{m_1,m_2}.$$

(2) $M=1$, $\langle j_1m_1|\hat{T}^1_1|j_2m_2\rangle = A^{j_2+1\ 1\ j_2}_{m_2+1\,1\,m_2}\langle j_1\|\hat{T}^1\|j_2\rangle\delta_{m_1-1,m_2}$

$$=\left[\frac{(j_2+m_2+2)(j_2+m_2+1)}{2(2j_2+1)(j_2+1)}\right]^{\frac{1}{2}}\langle j_1\|\hat{T}^1\|j_2\rangle\delta_{m_1-1,m_2}.$$

(3) $M=-1$, $\langle j_1m_1|\hat{T}^1_{-1}|j_2m_2\rangle$

$$=A^{j_2+1\ 1\ j_2}_{m_2-1\,-1\,m_2}\langle j_1\|\hat{T}^1\|j_2\rangle\delta_{m_1+1,m_2}$$

$$=\left[\frac{(j_2-m_2+1)(j_2-m_2+2)}{2(2j_2+1)(j_2+1)}\right]^{\frac{1}{2}}\langle j_1\|\hat{T}^1\|j_2\rangle\delta_{m_1+1,m_2}.$$

不难证明，

$$\begin{aligned}&(|\langle j_1m_1|x|j_2m_2\rangle|^2+|\langle j_1m_1|y|j_2m_2\rangle|^2\\&\quad+|\langle j_1m_1|z|j_2m_2\rangle|^2)\\&=\sum_{m_1}(|\langle j_1m_1|\hat{T}^1_0|j_2m_2\rangle|^2\\&\quad+|\langle j_1m_1|\hat{T}^1_1|j_2m_2\rangle|^2+|\langle j_1m_1|\hat{T}^1_{-1}|j_2m_2\rangle|^2)\\&=\frac{2j_2+3}{2j_2+1}|\langle j_1\|\hat{T}^1\|j_2\rangle|^2.\end{aligned}$$

当不存在外磁场时，对于 j 一定而 m 不同的状态是简并的，因此从以 j_1 标志的初态到以 j_2 标志的终态的偶极跃迁谱线强度应与下式成比例：

$$\begin{aligned}&\sum_{m_1,m_2}(|\langle j_1m_1|\hat{T}^1_0|j_2m_2\rangle|^2+|\langle j_1m_1|\hat{T}^1_1|j_2m_2\rangle|^2\\&\quad+|\langle j_1m_1|\hat{T}^1_{-1}|j_2m_2\rangle|^2)\\&=\sum_{m_2=-j_2}^{j_2}\frac{2j_2+3}{2j_2+1}|\langle j_1\|\hat{T}^1\|j_2\rangle|^2\\&=(2j_2+3)|\langle j_1\|\hat{T}^1\|j_2\rangle|^2.\end{aligned}$$

(b) $j_1=j_2$

(1) $M=0$,

$$\langle j_1m_1|\hat{T}^1_0|j_2m_2\rangle = A^{j_2 1 j_2}_{m_2 0 m_2}\langle j_1\|\hat{T}^1\|j_2\rangle\delta_{m_1,m_2}$$

$$=-\frac{m_2}{\sqrt{j_2(j_2+1)}}\langle j_1\|\hat{T}^1\|j_2\rangle\delta_{m_1,m_2}.$$

(2) $M=1$,

$$\langle j_1m_1|\hat{T}_1^1|j_2m_2\rangle = A_{m_2+1\,1m_2}^{j_1\quad 1j_2}\langle j_1\|\hat{T}^1\|j_2\rangle\delta_{m_1-1,m_2}$$

$$=\left[\frac{(j_2-m_2)(j_2+m_2+1)}{2j_2(j_2+1)}\right]^{\frac{1}{2}}\langle j_1\|\hat{T}^1\|j_2\rangle\delta_{m_1-1,m_2}.$$

(3) $M=-1$,

$$\langle j_1m_1|\hat{T}_{-1}^1|j_2m_2\rangle$$

$$=A_{m_2-1\,-1m_2}^{j_2\quad 1j_2}\langle j_1\|\hat{T}^1\|j_2\rangle\delta_{m_1+1,m_2}$$

$$=-\left[\frac{(j_2+m_2)(j_2-m_2+1)}{2j_2(j_2+1)}\right]^{\frac{1}{2}}\langle j_1\|\hat{T}^1\|j_2\rangle\delta_{m_1+1,m_2}.$$

谱线强度与 $(2j_2+1)|\langle j_1\|\hat{T}^1\|j_2\rangle|^2$ 成比例.

(c) $j_1=j_2-1$

(1) $M=0$,

$$\langle j_1m_1|\hat{T}_0^1|j_2m_2\rangle = A_{m_2\quad 0m_2}^{j_2-1\,1j_2}\langle j_1\|\hat{T}^1\|j_2\rangle\delta_{m_1,m_2}$$

$$=-\left[\frac{(j_2+m_2)(j_2-m_2)}{j_2(2j_2+1)}\right]^{\frac{1}{2}}\langle j_1\|\hat{T}^1\|j_2\rangle\delta_{m_1m_2}.$$

(2) $M=1$,

$$\langle j_1m_1|\hat{T}_1^1|j_2m_2\rangle = A_{m_2+1\,1m_2}^{j_2-1\,1j_2}\langle j_1\|\hat{T}^1\|j_2\rangle\delta_{m_1-1,m_2}$$

$$=\left[\frac{(j_2-m_2)(j_2-m_2-1)}{2j_2(2j_2+1)}\right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\cdot\langle j_1\|\hat{T}^1\|j_2\rangle\delta_{m_1-1,m_2}.$$

(3) $M=-1$,

$$\langle j_1m_1|\hat{T}_{-1}^1|j_2m_2\rangle = A_{m_2-1\,-1m_2}^{j_2-1\quad 1j_2}\langle j_1\|\hat{T}^1\|j_2\rangle\delta_{m_1+1,m_2}$$

$$=\left[\frac{(j_2+m_2)(j_2+m_2-1)}{2j_2(2j_2+1)}\right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\cdot\langle j_1\|\hat{T}^1\|j_2\rangle\delta_{m_1+1,m_2}.$$

谱线强度与 $(2j_2-1)|\langle j_1\|\hat{T}^1\|j_2\rangle|^2$ 成比例.

§ 3.10 三个角动量的耦合，Racah 系数

本节将讨论三个角动量 $\boldsymbol{j}_1$, $\boldsymbol{j}_2$, $\boldsymbol{j}_3$ 耦合成 $\boldsymbol{j}$ 时，本征函数 ψ_{jm} 与

$\psi_{j_1m_1}$，$\psi_{j_2m_2}$，$\psi_{j_3m_3}$ 之间的关系．显然，这种耦合的方式不是唯一的．可以先将 $\boldsymbol{j}_1$，$\boldsymbol{j}_2$ 耦合成 $\boldsymbol{j}_{12}$，再与 $\boldsymbol{j}_3$ 耦合成 $\boldsymbol{j}$；也可以是先将 $\boldsymbol{j}_2$，$\boldsymbol{j}_3$ 耦合成 $\boldsymbol{j}_{23}$，再和 $\boldsymbol{j}_1$ 耦合成 $\boldsymbol{j}$；或将 $\boldsymbol{j}_1$ 与 $\boldsymbol{j}_3$ 耦合成 $\boldsymbol{j}_{13}$，再与 $\boldsymbol{j}_2$ 耦合成 $\boldsymbol{j}$.

对于一定的 $\boldsymbol{j}$，可能存在几个不同的中间态角动量值 $\boldsymbol{j}_{12}$，例如对于 $j_1=1$，$j_2=2$ 的情况，j_{12} 可以是 3，2，1．如 $j=3$，$j_3=1$，则 $j_{12}=2$ 或 3 的态都可以和 j_3 耦合成 $j=3$ 的态，但是 $j_{12}=1$ 的态不可能与 $j_3=1$ 的态耦合成 $j=3$ 的末态．因此，对于一定的 j，m，如果用不同的 j_{12}，可以得到一些独立的状态，即有若干个通过不同方式组合的态具有相同的 j, m．下面讨论如何通过么正变换从一个态变换到另外一个态．

3.10.1 Racah 系数的定义和推导

令先将 $\boldsymbol{j}_1$ 与 $\boldsymbol{j}_2$ 耦合得到 $\boldsymbol{j}_{12}$，再与 $\boldsymbol{j}_3$ 耦合得到 $\boldsymbol{j}$ 的耦合方式为方式 I；先将 $\boldsymbol{j}_2$ 与 $\boldsymbol{j}_3$ 耦合成 $\boldsymbol{j}_{23}$，再与 $\boldsymbol{j}_1$ 耦合成 $\boldsymbol{j}$ 的方式为方式 II．并且设 $W_{jm}[(j_1j_2)j_{12}, j_3]$ 是通过方式 I 耦合得到的末态的波函数，$W_{jm}[j_1, (j_2j_3)j_{23}]$ 则是通过方式 II 耦合所得到的末态的波函数，根据式(3.5-2)，得到

$$W_{jm}[(j_1j_2)j_{12}, j_3]=\sum_{m_3}\sum_{m_{12}}A^{j\,j_{12}\,j_3}_{m\,m_{12}\,m_3}\psi_{j_{12},m_{12}}\psi_{j_3,m_3}\delta_{m_3,m-m_{12}}$$

$$=\sum_{m_1}\sum_{m_{12}}A^{j\,j_{12}\,j_3}_{m\,m_{12}\,m_3}A^{j_{12}\,j_1\,j_2}_{m_{12}\,m_1\,m_2}\psi_{j_1m_1}\psi_{j_2m_2}\psi_{j_3m_3}.$$

(3.10-1a)

在以上表达式中我们略去了有关函数的变量的标记．同理

$$W_{jm}[j_1,(j_2j_3)j_{23}]=\sum_{m_1}\sum_{m_{23}}A^{j\,j_1\,j_{23}}_{m\,m_1\,m_{23}}\psi_{j_1m_1}\psi_{j_{23},m_{23}}\delta_{m_1,m-m_{23}}$$

$$=\sum_{m_{23}}\sum_{m_2}A^{j\,j_1\,j_{23}}_{m\,m_1\,m_{23}}A^{j_{23}\,j_2\,j_3}_{m_{23}\,m_2\,m_3}\psi_{j_1m_1}\psi_{j_2m_2}\psi_{j_3m_3}.$$

(3.10-1b)

将两种不同方式的末态通过下述变换关系联系起来，得到

$$W_{jm}[(j_1j_2)j_{12},j_3]=\sum_{j_{23}}R_{j_{23},j_{12}}W_{jm}[j_1,(j_2j_3)j_{23}].\quad(3.10\text{-}2a)$$

上式给出了耦合系数 $R_{j_{23},j_{12}}$ 的定义，通常把 Racah 系数的定义写成

$$W(j_1j_2jj_3,j_{12}j_{23})\equiv[(2j_{12}+1)(2j_{23}+1)]^{-\frac{1}{2}}R_{j_{23},j_{12}}.\quad(3.10\text{-}2b)$$

将式 (3.10-1a) 和 (3.10-1b) 代入式 (3.10-2a) 后得到

$$\sum_{m_1}\sum_{m_{12}}A^{j\ \ j_{12}\ \ \ \ j_3}_{m\,m_{12}\,m-m_{12}}A^{j_{12}\ j_1\ \ \ \ j_2}_{m_{12}m_1m_{12}-m_1}\phi_{j_1,m_1}\phi_{j_2,m_{12}-m_1}\phi_{j_3,m-m_{12}}$$

$$=\sum_{j_{23}}\sum_{m_{23}}\sum_{m_2}R_{j_{23}j_{12}}A^{jj_1\ \ \ \ \ \ j_{23}}_{mm-m_{23}m_{23}}A^{j_{23}j_2\ \ \ \ j_{23}}_{m_{23}m_2m_{23}-m_2}$$

$$\cdot\phi_{j_1,m-m_{23}}\phi_{j_2m_2}\phi_{j_3,m_{23}-m_2}.$$

两边乘以 $\phi^*_{j_1\mu_1}$, $\phi^*_{j_2\mu_2}$, $\phi^*_{j_3\mu_3}$ 并在球面上积分，由函数的正交关系最后得到

$$A^{j\ \ \ j_{12}\ \ \ \ \ j_3}_{m\,\mu_1+\mu_2\mu_3}A^{j_{12}\ \ \ \ \ j_1\ \ j_2}_{\mu_1+\mu_2\mu_1\mu_2}\delta_{m,\mu_1+\mu_2+\mu_3}$$

$$=\sum_{j_{23}}R_{j_{23},j_{12}}A^{j\ \ j_1\ \ \ \ j_{23}}_{m\mu_1\mu_2+\mu_3}A^{j_{23}\ \ \ \ \ j_2\ \ j_3}_{\mu_2+\mu_3\mu_2\mu_3}\delta_{m,\mu_1+\mu_2+\mu_3}.\quad(3.10\text{-}3)$$

两边乘以 $A^{\ \ \ J\ \ \ j_2\,j_3}_{\mu_2+\mu_3\mu_2\mu_3}$，保持 $\mu_2+\mu_3$ 不变，对 μ_2 求和，利用矢量耦合系数的正交关系式(3.6-4)得到

$$\sum_{\mu_2}A^{j\ \ \ j_{12}\ \ \ \ \ j_3}_{m\mu_1+\mu_2\mu_3}A^{j_{12}\ \ \ \ \ j_1\ \ j_2}_{\mu_1+\mu_2\mu_1\mu_2}A^{\ \ \ J\ \ \ j_2\,j_3}_{\mu_2+\mu_3\mu_2\mu_3}$$

$$=\sum_{j_{23}}R_{j_{23}j_{12}}A^{j\ \ j_1\ \ \ \ j_{23}}_{m\mu_1\mu_2+\mu_3}\delta_{j_{23},J}.$$

把上式两边的 J 都写成 j_{23}，得到

$$R_{j_{23}j_{12}}A^{jj_1j_{23}}_{m\mu_1\mu_2+\mu_3}$$

$$=\sum_{\mu_2}A^{j\ \ \ j_{12}\ \ \ \ \ j_3}_{m\mu_1+\mu_2\mu_3}A^{j_{12}\ \ \ \ \ j_1j_2}_{\mu_1+\mu_2\mu_1\mu_2}A^{\ \ \ j_{23}\ \ \ j_2j_3}_{\mu_2+\mu_3\mu_2\mu_3}.\quad(3.10\text{-}4)$$

两边乘以 $A^{jj_1\ \ \ \ j_{23}}_{m\mu_1\mu_2+\mu_3}$ 并对 μ_1 求和，保持 $\mu_1+\mu_2+\mu_3$ 不变，利用矢量耦合系数的正交关系式(3.6-4)得

$$R_{j_{23},j_{12}}=\sum_{\mu_1}\sum_{\mu_2}A^{j\ \ \ j_{12}\ \ \ \ \ j_3}_{m\mu_1+\mu_2\mu_3}A^{j_{12}\ \ \ \ \ j_1\ \ j_2}_{\mu_1+\mu_2\mu_1\mu_2}A^{j_{23}\ \ \ \ \ j_2\ \ j_3}_{\mu_2+\mu_3\mu_2\mu_3}A^{j\ \ j_1\ \ \ \ j_{23}}_{m\mu_1\mu_2+\mu_3}.$$

(3.10-5)

如果用 a, b, c, d 及 e, f 代替 j_1, j_2, j, j_3 及 j_{12}, j_{23}，用 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ 代替 m_1, m_2, m, m_3，便得到 Racah 系数的表示式为

$$W(abcd, ef) = [(2e+1)(2f+1)]^{-\frac{1}{2}}$$

$$\cdot \sum_{\alpha} \sum_{\beta} A^{c\ e\ d}_{\gamma\ \alpha+\beta\ \delta} A^{e\ a\ b}_{\alpha+\beta\ \alpha\ \beta} A^{c\ a\ f}_{\gamma\ \alpha\ \beta+\delta} A^{f\ b\ d}_{\beta+\delta\ \beta\ \delta}. \quad (3.10\text{-}6)$$

除采用耦合系数 R 和 Racah 系数外，还常用 Wigner 的 $6j$ 符号，其定义为

$$\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j & j_{23} \end{Bmatrix} \equiv \begin{Bmatrix} a & b & e \\ d & c & f \end{Bmatrix}$$

$$= (-1)^{a+b+c+d} W(abcd, ef). \quad (3.10\text{-}7)$$

将矢量耦合系数的表达式代入式(3.10-6)后得到

$$W(abcd, ef)$$

$$= \Delta(abe)\Delta(cde)\Delta(acf)\Delta(bdf)$$

$$\cdot \sum_{k} (-1)^{k+a+b+c+d}$$

$$\cdot \frac{(k+1)!}{(k-a-b-e)!(k-c-d-e)! \cdot (k-a-c-f)!}$$

$$\times \frac{1}{(k-b-d-f)!(a+b+c+d-k)!}$$

$$\times \frac{1}{(a+d+e+f-k)!(b+c+e+f-k)!}. \quad (3.10\text{-}8a)$$

式中

$$\Delta(abc) \equiv \left[\frac{(a+b-c)!(c+a-b)!(b+c-a)!}{(a+b+c+1)!}\right]^{\frac{1}{2}}. \quad (3.10\text{-}8b)$$

只有当(abe)、(cde)、(acf)、(bdf)满足三角形关系时，Racah 系数才不是零，$\gamma = \alpha + \beta + \delta$.

3.10.2 Racah 系数的性质

（1）如以 a,b,c,d 为边作一四边形，如图 3.10-1 所示，令 e,f 为有关的对角线. abe,cde,acf,bdf 是四个满足三角形关系的角动量. 根据 Racah 系数的定义，可以证明

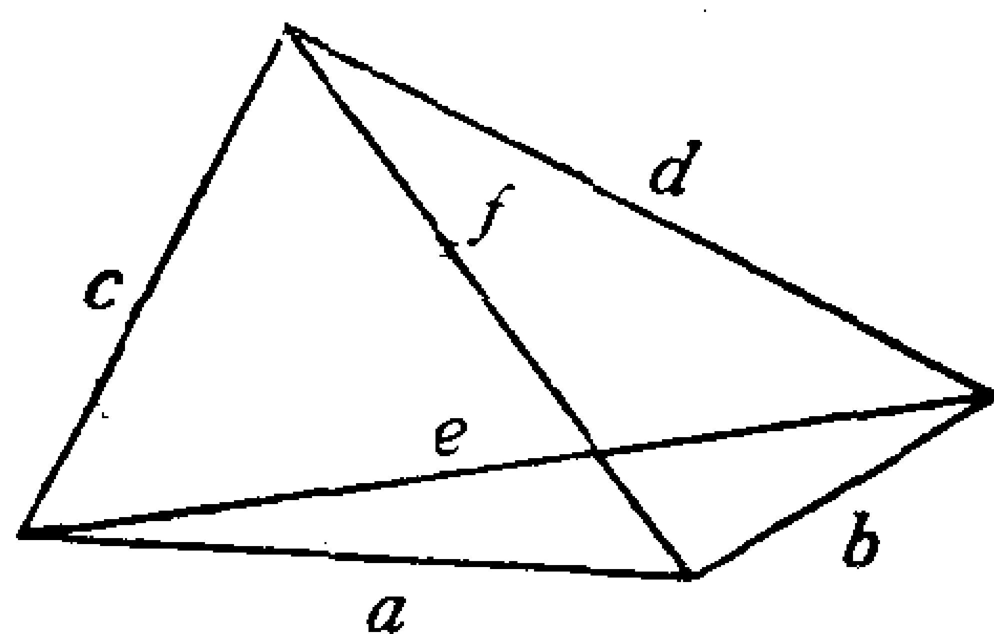


图 3.10-1

$$
\begin{aligned}
W(abcd,ef) &= W(badc,ef) = W(cdab,ef) \\
&= W(dcba,ef) = W(acbd,fe) \\
&= W(cadb,fe) = W(bdac,fe) \\
&= W(dbca,fe),
\end{aligned} \tag{3.10-9a}
$$

$$
\begin{aligned}
W(abcd,ef) &= (-1)^{e+f-b-c}W(aefd,bc) \\
&= (-1)^{e+f-b-c}W(eadf,bc) \\
&= (-1)^{e+f-b-c}W(fdae,bc) \\
&= \cdots,
\end{aligned} \tag{3.10-9b}
$$

$$
W(abcd,ef) = (-1)^{e+f-a-d}W(ebcf,ad) = \cdots. \tag{3.10-9c}
$$

以上两式右方的省略号…表示可根据等式组 (3.10-9a) 依次类推出其他的等式.

（2）如有一个三角形的面积为零，例如当 $e=a+b$ 时，式 (3.10-8a) 的求和项中只有一项不是零，即只有 $k=a+b+c+d$ 对应的项.

$$
\begin{aligned}
& W(abcd,a+b,f) \\
&= \left[\frac{(2a)!(2b)!(a+b+c-d)!}{(2a+2b+1)!(a+c+f+1)!}\right. \\
&\quad \times \frac{(a+b+c+d+1)!(a+b+d-c)!}{(c+d-a-b)!(b+f+d+1)!(a+c-f)!}
\end{aligned}
$$

$$\times \frac{(c+f-a)!(d+f-b)!}{(a+f-c)!(b+d-f)!(b+f-d)!}\Bigg]^{\frac{1}{2}}. \qquad (3.10\text{-}10)$$

(3) 如W的六个宗量中有一个是零，例如 $e=0$，则由三角形关系式可以看到 $a=b$，$c=d$，由 Racah 系数的定义和式(3.10-8a)可得

$$W(abcd,ef)=(-1)^{f-a-d}W(ebcf,ad)\delta_{ab}\delta_{cd}$$
$$=(-1)^{f-a-d}\frac{\delta_{ab}\delta_{cd}}{[(2b+1)!(2d+1)!]^{\frac{1}{2}}}. \qquad (3.10\text{-}11)$$

(4) Racah 系数的正交关系：由于R是由若干矢量耦合系数的乘积组成，且已证明矢量耦合系数组成实么正矩阵，故 Racah 系数也必然组成实么正矩阵，矩阵元满足关系

$$\sum_e R_{fe}R_{ge}=\delta_{fg}, \qquad (3.10\text{-}12a)$$

$$\sum_e R_{ef}R_{eg}=\delta_{fg}. \qquad (3.10\text{-}12b)$$

由 Racah 系数的定义式(3.10-6)，可得到

$$\sum_e(2e+1)(2f+1)W(abcd,ef)W(abcd,eg)$$
$$=\delta_{fg}. \qquad (3.10\text{-}13)$$

3.10.3 Racah 系数应用举例——矩阵元$\langle j'm'j_1'j_2'|\hat{T}^L(1)\hat{T}^L(2)|jmj_1j_2\rangle$的简约

可以证明，$\sum_M(-1)^M\hat{T}^L_M(1)\hat{T}^L_{-M}(2)$在转动操作下不变. 事实上，由式(3.8-12)知，$\hat{T}^0_0(1,2)=\sum_M A^{0LL}_{0M-M}\hat{T}^L_M(1)\hat{T}^L_{-M}(2)$，由于

$$A^{0LL}_{0M-M}=(-1)^{L+M}\frac{1}{(2L+1)^{1/2}},$$

$$\hat{T}^0_0(1,2)=(-1)^L(2L+1)^{-\frac{1}{2}}\sum_M(-1)^M\hat{T}^L_M(1)\hat{T}^L_{-M}(2).$$
$$(3.10\text{-}14a)$$

如 $L=1$，则 $\hat{T}^1_M(M=0,\pm 1)$ 与矢量算符的三个分量有关。如令

$$\hat{T}^1_M(1)=\boldsymbol{U}_M(1),$$
$$\hat{T}^1_M(2)=\hat{\boldsymbol{V}}_M(2),$$

则

$$\sum_M(-1)^M\hat{T}^L_M(1)\hat{T}^L_{-M}(2)$$
$$=\hat{U}_z\hat{V}_z+\frac{1}{2}[\hat{U}_x\hat{V}_x+\hat{U}_y\hat{V}_y+i(\hat{U}_y\hat{V}_x-\hat{U}_x\hat{V}_y)]$$
$$+\frac{1}{2}[\hat{U}_x\hat{V}_x+\hat{U}_y\hat{V}_y+i(-\hat{U}_y\hat{V}_x+\hat{U}_x\hat{V}_y)]$$
$$=\hat{U}_x\hat{V}_x+\hat{U}_y\hat{V}_y+\hat{U}_z\hat{V}_z$$
$$=\hat{\boldsymbol{U}}(1)\cdot\hat{\boldsymbol{V}}(2). \tag{3.10-14b}$$

这个量在转动操作下不变，因此常把 $\sum_M(-1)^M\hat{T}^L_M(1)\hat{T}^L_{-M}(2)$ 称为标量积，用 $\hat{T}^L(1)\cdot\hat{T}^L(2)$ 表示。下面将介绍如何利用 Wigner-Eckart 定理和 Racah 系数求标量积的矩阵元。为简单起见令

$$Z=\langle j'm'j_1'j_2'|\hat{T}^L(1)\cdot\hat{T}^L(2)|jmj_1j_2\rangle. \tag{3.10-15}$$

在这个矩阵元中，$\hat{T}^L(1)$ 只作用在下标是 1 的波函数上，$\hat{T}^L(2)$ 则作用在下标为 2 的波函数上。令

$$|j'm'j_1'j_2'\rangle\equiv\phi_{j'm'}(j_1'j_2')=\sum_{m_1'}A^{j'\,j_1'\,j_2'}_{m'm_1'm_2'}\phi_{j_1'm_1'}\phi_{j_2'm_2'}$$

代表由 $\phi_{j_1'm_1'}$，$\phi_{j_2'm_2'}$ 耦合的态，而

$$|jmj_1j_2\rangle\equiv\phi_{jm}(j_1j_2)=\sum_{m_1}A^{jj_1\,j_2}_{mm_1m_2}\phi_{j_1m_1}\phi_{j_2m_2}$$

代表由 $\phi_{j_1m_1}$，$\phi_{j_2m_2}$ 耦合的态，因此矩阵元 Z 又可以写成

$$Z=\sum_M\sum_{m_1}\sum_{m_1'}(-1)^M A^{j'j_1'j_2'}_{m'm_1'm_2'}A^{jj_1j_2}_{mm_1m_2}\langle j_1'm_1',j_2'm_2'$$
$$\cdot|\hat{T}^L_M(1)\hat{T}^L_{-M}(2)|j_1m_1j_2m_2\rangle. \tag{3.10-16}$$

但是，

$$\langle j_1'm_1'j_2'm_2'|\hat{T}_M^L(1)\hat{T}_{-M}^L(2)|j_1m_1j_2m_2\rangle$$
$$\equiv \langle j_1'm_1'|\hat{T}_M^L(1)|j_1m_1\rangle\langle j_2'm_2'|\hat{T}_{-M}^L(2)|j_2m_2\rangle, \quad (3.10\text{-}17)$$

根据 Wigner-Eckart 定理

$$\langle j_1'm_1'|\hat{T}_M^L(1)|j_1m_1\rangle = \langle j_1'\|\hat{T}^L(1)\|j_1\rangle A^{j_1'Lj_1}_{m_1'Mm_1},$$

$$\langle j_2'm_2'|\hat{T}_{-M}^L(2)|j_2m_2\rangle = \langle j_2'\|\hat{T}^L(2)\|j_2\rangle A^{j_2'\ L\ j_2}_{m_2'-Mm_2},$$

因而式(3.10-16)简化为

$$Z = \sum_M \sum_{m_1} \sum_{m_1'} \langle j_1'\|\hat{T}^L(1)\|j_1\rangle\langle j_2'\|\hat{T}^L(2)\|j_2\rangle$$

$$\cdot(-1)^M A^{j'\ j_1'\ j_2'}_{m'm_1'm_2'} A^{j\ j_1\ j_2}_{mm_1m_2} A^{j_1'\ L\ j_1}_{m_1'Mm_1} A^{j_2'\ L\ j_2}_{m_2'-Mm_2}. \quad (3.10\text{-}18)$$

在上式中，根据矢量耦合系数的定义与性质，可得到 m'，m_1'，m_2'，M，m_1，m_2 与 m 等必须满足的关系为 $m' = m_1' + m_2'$，$m = m_1 + m_2$，$m_1' = m_1 + M$，$m_2' = -M + m_2$。由以上数式，显然可得

$$m_1' + m_2' = m_1 + m_2,$$

即

$$m = m'.$$

由于对于一定的m_1，m_1'，M的值并不是任意的，在式(3.10-18)中就可以略去对M的求和而将Z写成

$$Z = \sum_{m_1}\sum_{m_1'}(-1)^{m_1'-m_1}\langle j_1'\|\hat{T}^L(1)\|j_1\rangle\langle j_2'\|\hat{T}^L(2)\|j_2\rangle$$

$$\times A^{j'\ j_1'\ j_2'}_{m'm_1'm_2'} A^{j\ j_1\ j_2}_{mm_1m_2} A^{j_1'\ L\ j_1}_{m_1'Mm_1} A^{j_2'\ L\ j_2}_{m_2'-Mm_2}.$$

利用关系式 $A^{j_1'\ L\ j_1}_{m_1'Mm_1} = (-1)^{j_1+L-j_1'} A^{j_1'\ j_1\ L}_{m_1'm_1M}$，有

$$Z = \sum_{m_1}\sum_{m_1'}(-1)^{m_1'-m_1}(-1)^{j_1+L-j_1'}$$

$$\times A^{j_1'\ j_1\ L}_{m_1'm_1M} A^{j'\ j_1'\ j_2'}_{m'm_1'm_2'} A^{j\ j_1\ j_2}_{mm_1m_2} A^{j_2'\ L\ j_2}_{m_2'-Mm_2}$$

$$\times\langle j_1'\|\hat{T}^L(1)\|j_1\rangle\langle j_2'\|\hat{T}^L(2)\|j_2\rangle.$$

由式(3.10-3)和 Racah 系数的定义，有

$$A^{j_1' j_1 L}_{m_1' m_1 M} A^{j' j_1' j_2'}_{m' m_1' m_2'} = \sum_f R_{fj'_1} A^{j' j_1 f}_{m' m_1 M+m_2'} A^{f\ L\ j_2'}_{M+m_2' M m_2'}$$

$$= \sum_f [(2f+1)(2j_1'+1)]^{\frac{1}{2}} W(j_1 L j' j_2', j_1' f)$$

$$\cdot A^{j' j_1 f}_{m' m_1 M+m_2'} A^{f\ L\ j_2'}_{M+m_2' M m_2'}.$$

代入 Z 的表示式得

$$Z = \sum_{m1} \sum_{m_1'} (-1)^{m_1'-m_1+j_1+L-j_1'} A^{j j_1 j_2}_{m m_1 m_2} A^{j_2' L j_2}_{m_2' -M m_2}$$

$$\times \sum_f [(2f+1)(2j_1'+1)]^{\frac{1}{2}} W(j_1 L j' j_2', j_1' f)$$

$$\cdot A^{f\ L\ j_2'}_{M+m_2' M m_2'} A^{j' j_1 f}_{m' m_1 M+m_2'} \langle j_1' \| \hat{T}^L(1) \| j_1 \rangle \langle j_2' \| \hat{T}^L(2) \| j_2 \rangle. \tag{3.10-19}$$

由式(3.6-8)得

$$A^{j_2' L j_2}_{m_2' -M m_2} = (-1)^{L+M} \left(\frac{2j_2'+1}{2j_2+1} \right)^{\frac{1}{2}} A^{j_2\ L\ j_2'}_{-m_2 -M -m_2'},$$

$$A^{f\ L\ j_2'}_{M+m_2' M m_2'} = (-1)^{L+j_2'-f} A^{f\ L\ j_2'}_{-M-m_2' -M -m_2'}$$

$$= (-1)^{L+j_2'-f} A^{f\ L\ j_2'}_{-m_2 m_1 -m_1' -m_2'}.$$

由矢量耦合系数的正交性得

$$\sum_{m_1'} A^{f\ L\ j_2'}_{-m_2 m_1 -m_1' -m_2'} A^{j_2\ L\ j_2'}_{-m_2 m_1 -m_1' -m_2'} = \delta_{fj2},$$

$$\sum_{m_1} A^{j' j_1 j_2}_{m' m_1 M+m_2'} A^{j j_1 j_2}_{m m_1 m_2} = \delta_{jj'}.$$

将以上各式代入式(3.10-19)后得

$$Z = (-1)^{3L+2M+j_1+j_2'-j_2-j_1'} \delta_{jj'} \delta_{mm'} [(2j_1'+1)(2j_2'+1)]^{1/2}$$

$$\times W(j_1 L j' j_2', j_1' j_2) \langle j_1' \| \hat{T}^L(1) \| j_1 \rangle \langle j_2' \| \hat{T}^L(2) \| j_2 \rangle.$$

利用 $W(j_1 L j j_2', j_1' j_2) = (-1)^{j_1'+j_2-L-j} W(j_1 j_2 j_1' j_2', jL)$ 得

$$Z = (-1)^{j_1+j_2'-j} \delta_{jj'} \delta_{mm'} \langle j_1' \| \hat{T}^L(1) \| j_1 \rangle \langle j_2' \| \hat{T}^L(2) \| j_2 \rangle$$

$$\times [(2j_1'+1)(2j_2'+1)]^{1/2} W(j_1 j_2 j_1' j_2', jL). \tag{3.10-20}$$

下面我们利用上述结果，通过已知的$\langle LSJM|\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}|LSJM\rangle$的值计算$W(LSLS,J1)$.

在 $LSJM$ 表象中,已知

$$\begin{aligned}
&\langle LSJM|\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}}|LSJM\rangle \\
&\quad=\frac{1}{2}\langle LSJM|\hat{J}^2-\hat{L}^2-\hat{S}_2|LSJM\rangle \\
&\quad=\frac{1}{2}[J(J+1)-L(L+1)-S(S+1)]\hbar^2,
\end{aligned}$$

而

$$\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}=\sum_M(-1)^M\hat{T}^1_M(11)\hat{T}^1_{-M}(2),$$

式中我们指定1代表作用于轨道坐标，2则代表作用于自旋坐标，

$$\langle LM|\hat{T}^1_{-1}|LM'\rangle=A^{L1}_{M-1M'}{}^{L}\langle L\|\hat{T}^1(1)\|L\rangle.$$

由§3.8可知，

$$\hat{T}^1_{-1}|LM'\rangle=\frac{\hbar}{\sqrt{2}}[(L+M')(L-M'+1)]^{\frac{1}{2}}|L,M'-1\rangle,$$

因此

$$\begin{aligned}
&\langle LM|\hat{T}^1_{-1}|LM'\rangle \\
&\quad=\frac{1}{\sqrt{2}}\hbar[(L+M')(L-M'+1)]^{\frac{1}{2}}\delta_{M,M'-1} \\
&\quad=A^{L}_{M'-1}{}^{1}_{-1}{}^{L}_{M'}\langle L\|\hat{T}^1(1)\|L\rangle \\
&\quad=-\left[\frac{(L+M')(L-M'+1)}{2L(L+1)}\right]^{\frac{1}{2}}\langle L\|\hat{T}^1(1)\|L\rangle.
\end{aligned}\tag{3.10-21}$$

因此可得

$$\langle L\|\hat{T}^1\|L\rangle=-[L(L+1)]^{\frac{1}{2}}\hbar.$$

同理

$$\langle S\|\hat{T}^1\|S\rangle=-[S(S+1)]^{\frac{1}{2}}\hbar.$$

由式(3.10-20)得

$$\begin{aligned}
\langle LSJM|\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}}|LSJM\rangle=&(-1)^{L+S-J}[L(L+1)S(S+1) \\
&\times(2L+1)(2S+1)]^{\frac{1}{2}}\hbar^2W(LSLS,J1).
\end{aligned}$$

由以上各式得到

$$W(LSLS,j1)=(-1)^{L+S-J}$$

$$\cdot\frac{J(J+1)-L(L+1)-S(S+1)}{2[(2L+1)(2S+1)L(L+1)S(S+1)]^{\frac{1}{2}}}.$$

(3.10-22)

§ 3.11 自旋角动量

本节将介绍计入自旋角动量后，本征态在完全转动操作下的变换性质，并由此建立有关的群的不可约表示和特征标.

众所周知，可用泡利矩阵来表示与自旋角动量算符 $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$ 相对应的矩阵

$$\hat{\boldsymbol{S}}=\frac{\hbar}{2}\hat{\boldsymbol{\sigma}},$$

$$\sigma_x=\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix},\quad \sigma_y=\begin{pmatrix}0 & -i\\ i & 0\end{pmatrix},$$

$$\sigma_z=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix},$$

$\hat{\boldsymbol{\sigma}}$ 算符在任何方向的本征值为 ±1. 如果用球面坐标，令 $\boldsymbol{n}$ 代表沿任何方向的单位矢量，则

$$\boldsymbol{n}=\boldsymbol{i}\sin\theta\cos\varphi+\boldsymbol{j}\sin\theta\sin\varphi+\boldsymbol{k}\cos\theta.$$

把 $\hat{\boldsymbol{\sigma}}\cdot\hat{\boldsymbol{n}}$ 写成矩阵表示式得

$$\hat{\boldsymbol{\sigma}}\cdot\hat{\boldsymbol{n}}=\sin\theta\cos\varphi\sigma_x+\sin\theta\sin\varphi\sigma_y+\cos\theta\sigma_z$$

$$=\begin{pmatrix}\cos\theta & \sin\theta e^{-i\varphi}\\ \sin\theta e^{i\varphi} & -\cos\theta\end{pmatrix}. \qquad (3.11\text{-}1)$$

另一方面，根据 § 3.2 的讨论，σ_z 系一个二维厄密矩阵，在与转动 $R(\alpha\beta\gamma)$ 相对应的二维矩阵 u 的作用下将变换成 $\sigma_z'=u\sigma_z u^{-1}$，故

$$\sigma_z'=\begin{pmatrix}a & b\\ -b^* & a^*\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a^* & -b\\ b^* & a\end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix} aa^*-bb^* & -2ab \\ -2a^*b^* & -aa^*+bb^* \end{pmatrix}.$$

将 $a=e^{-i(\alpha+\gamma)/2}\cos\frac{\beta}{2}$，$b=-e^{i(\gamma-\alpha)/2}\sin\frac{\beta}{2}$ 代入，得

$$\sigma_z'=\begin{pmatrix} \cos\beta & e^{i\alpha}\sin\beta \\ e^{i\alpha}\sin\beta & -\cos\beta \end{pmatrix}.$$

考虑到 Oz 轴的球面坐标 $\theta=0$，由欧勒角的定义可知 (β,α) 即为 Oz 轴经转动 R 后的球面坐标，即 $\boldsymbol{n}$ 的球面坐标，

$$\theta=\beta,\ \varphi=\alpha,$$

因此

$$\sigma_z'=\sigma_n.$$

可见 u 即为与转动 R 相应的自旋空间的变换矩阵，而与 u 相对应的算符 $\hat{P}_u$ 也就是当施加转动操作 R 时作用于自旋空间的算符.

写出 σ_z 的本征值方程

$$\sigma_z\chi=\lambda\chi. \tag{3.11-2}$$

我们知道，$\lambda=1$ 时 $\chi=\chi_+=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$，而 $\lambda=-1$ 时 $\chi=\chi_-=\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$. $\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$、$\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$都是 σ_z 的本征矢，常称其为旋子.

将算符 $\hat{P}_u$ 作用于方程(3.11-2)，得

$$\hat{P}_u\hat{\sigma}_z\hat{P}_u^{-1}\hat{P}_u\chi=\lambda\hat{P}_u\chi,$$

即

$$\hat{\sigma}_n\hat{P}_u\chi=\lambda\hat{P}_u\chi. \tag{3.11-3}$$

上式说明，$\hat{P}_u\chi$ 是 $\hat{\sigma}_n$ 的本征矢，σ_n 则为 σ_z 经转动后的结果，而本征值仍为 $\lambda=\pm1$.

当 $\lambda=1$ 时

$$\chi_+'=\hat{P}_u\chi_+,$$

满足式(3.11-3)，采用矩阵形式得

$$\chi_+'=u\chi_+=\begin{pmatrix} a & b \\ -b^* & a^* \end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}a\\-b^*\end{pmatrix}$$

$$=a\chi_+-b^*\chi_-, \tag{3.11-4a}$$

即

$$\chi'_+ = u_{11}\chi_+ + u_{21}\chi_- \qquad (3.11\text{-}4b)$$

同理，当 $\lambda=-1$ 时，得

$$\chi'_- = b\chi_+ + a^*\chi_-, \qquad (3.11\text{-}5a)$$

$$\chi'_- = u_{12}\chi_+ + u_{22}\chi_-. \qquad (3.11\text{-}5b)$$

采用直接代入的办法，很容易验证 χ'_+ 与 χ'_- 满足式 (3.11-3). 我们知道，矩阵 u 即为完全转动群的不可约表示 $D^{1/2}$. 上面的讨论说明，在转动操作作用下，χ_+,χ_- 按 $D^{1/2}$ 变换，或者说 χ_+,χ_- 是 $D^{1/2}$ 的基矢. 常将以 χ_+,χ_- 为基矢的表象称为旋子表象. 显然 χ_+,χ_- 的变换性质与 § 3.3 中的ξ,η 完全相同，以后将取

$$\xi=\chi_+=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix},\ \eta=\chi_-=\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}. \qquad (3.11\text{-}6)$$

§ 3.12 计入自旋转动耦合的哈密顿算符所属的群

在第二章我们已经讨论了在不考虑自旋的情况哈密顿量所属的群。按照相对论量子力学，从狄拉克方程出发，可以很自然地引入自旋角动量和自旋磁矩.本节为了避免数学上的繁复，将从非相对论近似的方程出发，引入自旋与轨道的耦合项，从而得出在此情况下哈密顿算符的变换性质. 说明哈密顿算符属于双点群，这个群的不可约表示的特征标与第一章所介绍的点群不可约表示的特征标有所不同.

计入自旋轨道耦合后，可将哈密顿算符写成

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\boldsymbol{r})+\frac{\hbar}{4m^2c^2}\left(\nabla V\times\frac{\hbar}{i}\nabla\cdot\hat{\boldsymbol{\sigma}}\right), \qquad (3.12\text{-}1)$$

式中的 $V(\boldsymbol{r})$ 是势场，$\frac{\hbar}{i}\nabla$ 是动量算符. 令

$$\hat{\boldsymbol{N}}=\left(\frac{\hbar}{2mc}\right)^2\nabla V\times\nabla, \qquad (3.12\text{-}2a)$$

即

$$\left.\begin{aligned}N_x&=\left(\frac{\hbar}{2mc}\right)^2\left(\frac{\partial V}{\partial y}\frac{\partial}{\partial z}-\frac{\partial V}{\partial z}\frac{\partial}{\partial y}\right),\\N_y&=\left(\frac{\hbar}{2mc}\right)^2\left(\frac{\partial V}{\partial z}\frac{\partial}{\partial x}-\frac{\partial V}{\partial x}\frac{\partial}{\partial z}\right),\\N_z&=\left(\frac{\hbar}{2mc}\right)^2\left(\frac{\partial V}{\partial x}\frac{\partial}{\partial y}-\frac{\partial V}{\partial y}\frac{\partial}{\partial x}\right),\end{aligned}\right\}\qquad(3.12\text{-}2b)$$

则可将哈密顿算符写成

$$\hat{H}=\hat{H}_0-i\hat{\boldsymbol{N}}\cdot\hat{\boldsymbol{\sigma}},\qquad(3.12\text{-}3a)$$

式中

$$\hat{H}_0=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\boldsymbol{r}).\qquad(3.12\text{-}3b)$$

为了讨论方便起见，用 $x_i(i=1,2,3)$ 代表 x,y,z，并引用前面已介绍过的符号 ε_{ijk}，可将哈密顿算符中的 $\hat{\boldsymbol{N}}$ 写成

$$\hat{N}_i=\left(\frac{\hbar}{2mc}\right)^2\sum_j\sum_k\varepsilon_{ijk}\frac{\partial V}{\partial x_j}\frac{\partial}{\partial x_k}.\qquad(3.12\text{-}4a)$$

当通过对称变换 R 使 x_1,x_2,x_3 变换成 x_1',x_2',x_3' 时，如果 $\hat{P}_R$ 代表和 R 相对应的算符，根据第二章所规定的变换性质，得

$$\boldsymbol{r}'=R\boldsymbol{r},$$

$$\begin{aligned}N_i(\boldsymbol{r})&=\left(\frac{\hbar}{2mc}\right)^2\sum_j\sum_k\varepsilon_{ijk}\sum_h\sum_l\frac{\partial V}{\partial x_h'}\frac{\partial x_h'}{\partial x_j}\frac{\partial x_l'}{\partial x_k}\frac{\partial}{\partial x_l'}\\&=\left(\frac{\hbar}{2mc}\right)^2\sum_j\sum_k\varepsilon_{ijk}\sum_h\sum_l R_{hj}R_{lk}\frac{\partial V}{\partial x_h'}\frac{\partial}{\partial x_l'},\end{aligned}$$

式中

$$R_{hj}=\frac{\partial x_h'}{\partial x_j},\quad R_{lk}=\frac{\partial x_l'}{\partial x_k}.$$

因此

$$\begin{aligned}&\hat{P}_RN_i(\boldsymbol{r})\hat{P}_R^{-1}\\&=\left(\frac{\hbar}{2mc}\right)^2\sum_j\sum_k\varepsilon_{ijk}\sum_h\sum_l R_{hj}R_{lk}\frac{\partial V}{\partial x_h}\frac{\partial}{\partial x_l}.\end{aligned}\qquad(3.12\text{-}4b)$$

下面以 $\hat{N}_1$ 为例写出相应的变换关系式

$$\hat{P}_R\hat{N}_1\hat{P}_R^{-1} = \left(\frac{\hbar}{2mc}\right)^2\sum_{hl}(R_{h2}R_{l3} - R_{h3}R_{l2})\frac{\partial V}{\partial x_h}\frac{\partial}{\partial x_l}$$

$$= \left(\frac{\hbar}{2mc}\right)^2\Big\{(R_{12}R_{23} - R_{13}R_{22})\left(\frac{\partial V}{\partial x_1}\frac{\partial}{\partial x_2} - \frac{\partial V}{\partial x_2}\frac{\partial}{\partial x_1}\right)$$

$$+ (R_{22}R_{33} - R_{23}R_{32})\left(\frac{\partial V}{\partial x_2}\frac{\partial}{\partial x_3} - \frac{\partial V}{\partial x_3}\frac{\partial}{\partial x_2}\right)$$

$$+ (R_{32}R_{13} - R_{33}R_{12})\left(\frac{\partial V}{\partial x_3}\frac{\partial}{\partial x_1} - \frac{\partial V}{\partial x_1}\frac{\partial}{\partial x_3}\right)\Big\}$$

$$\equiv R^{11}\hat{N}_1 + R^{21}\hat{N}_2 + R^{31}\hat{N}_3 = \hat{N}_1'(x_1x_2x_3). \qquad (3.12\text{-}5a)$$

若将 R 的元素排成行列式

$$|R| = \begin{vmatrix} R_{11} & R_{12} & R_{13} \\ R_{21} & R_{22} & R_{23} \\ R_{31} & R_{32} & R_{33} \end{vmatrix}, \qquad (3.12\text{-}5b)$$

则式(3.12-5a)中的 R^{11}, R^{21}, R^{31} 就分别是 R_{11}, R_{21}, R_{31} 的代数余子式. 由于 $\sum_i R_{ij}R_{ij} = 1$, 得 $R^{ij} = R_{ij}$. 如果 R 是非正当转动 $|R| = -1$, 可得 $R^{ij} = -R_{ij}$. 因此, 可将 $\hat{N}_i$ 的变换性质表示为

$$\hat{P}_R\hat{N}_l\hat{P}_R^{-1} = \pm\sum R_{jl}\hat{N}_j, \qquad (3.12\text{-}6)$$

式中的正号对应于正当转动,负号则对应于非正当转动. 同理,可将哈密顿算符的变换性质写成

$$\hat{P}_R\hat{H}\hat{P}_R^{-1} = \hat{P}_R\hat{H}_0\hat{P}_R^{-1} - i\sum_k \hat{P}_R\hat{N}_k\hat{P}_R^{-1}\sigma_k.$$

如果 $R\in G$,则哈密顿算符 $\hat{H}_0$ 属群 G,

$$\hat{P}_R\hat{H}_0\hat{P}_R^{-1} = \hat{H}_0,$$

$$\hat{P}_R\hat{H}\hat{P}_R^{-1} = \hat{H}_0 - i\sum_k\sum_j \pm R_{jk}N_j\sigma_k. \qquad (3.12\text{-}7)$$

如果有一个二维么正矩阵 S 满足条件

$$S^{-1}\left(\sum_k(\pm)R_{jk}\sigma_k\right)S = \sigma_j, \qquad (3.12\text{-}8)$$

且 S 是与 R 有关的二维么正矩阵, $R\in G$,则

$$S^{-1}\hat{P}_R\hat{H}_0\hat{P}_R^{-1}S = \hat{H}_0,$$

$$S^{-1}\hat{P}_R\hat{H}\hat{P}_R^{-1}S = \hat{H}_0 - i\sum_i N_i\sigma_i = \hat{H}, \qquad (3.12\text{-}9)$$

即 $\hat{H}$ 在 $\hat{S}^{-1}\hat{P}_R$ 的作用下不变. 如果 $\Psi(\boldsymbol{r})$是 $\hat{H}$ 的本征函数，则根据第二章所介绍的变换性质

$$\hat{H}\Psi(\boldsymbol{r}) = E\Psi(\boldsymbol{r}),$$

$$\hat{S}^{-1}\hat{P}_R\hat{H}(\hat{S}^{-1}\hat{P}_R)^{-1}(\hat{S}^{-1}\hat{P}_R\phi(\boldsymbol{r})) = E(\hat{S}^{-1}\hat{P}_R\phi(\boldsymbol{r})). \quad (3.12\text{-}10)$$

如果 $\hat{H}$ 在 $S^{-1}\hat{P}_R$ 的作用下不变,那么当 $\phi(\boldsymbol{r})$是 $\hat{H}$ 的本征函数时，$\hat{S}^{-1}\hat{P}_R\Psi(\boldsymbol{r})$ 也是 $\hat{H}$ 的本征函数,具有同一个本征值 E,因此

$$S^{-1}\hat{P}_R\Psi(\boldsymbol{r}) = S^{-1}\Psi(\hat{R}^{-1}\boldsymbol{r})$$

组成 $\hat{H}$ 所属的群的不可约表示的基矢. 令

$$x = x_1,\ y = x_2,\ z = x_3,$$

$$\sigma_x = \sigma_1,\ \sigma_y = \sigma_2,\ \sigma_z = \sigma_3,$$

取式(3.2.5)中的 h 为自旋角动量的某一分量 σ_k,

$$h = \sigma_k,$$

即设

$$x_i = \delta_{ik}, \qquad (3.12\text{-}11)$$

则在矩阵 u 的变换下

$$h' = u\sigma_k u^{-1} = \sum_i x_i'\sigma_i,$$

$$x_j' = \sum_i R_{ji}x_i = R_{jk},$$

即

$$u\sigma_k u^{-1} = \sum_j R_{jk}\sigma_j.$$

将上式乘以 R_{lk} 并对 k 求和,则

$$u\sum_k R_{lk}\sigma_k u^{-1} = \sum_k\sum_j R_{lk}R_{jk}\sigma_j = \sum_j \delta_{lj}\sigma_j,$$

$$u\left(\sum_k R_{lk}\sigma_k\right)u^{-1} = \sigma_l. \qquad (3.12\text{-}12)$$

可见矩阵 u 满足式(3.12-8)的要求，即

$$S^{-1}=u=\begin{pmatrix} a & b \\ -b^* & a^* \end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix} e^{-i(\alpha+\gamma)/2}\cos\frac{\beta}{2} & -e^{i(\gamma-\alpha)/2}\sin\frac{\beta}{2} \\ e^{-i(\gamma-\alpha)/2}\sin\frac{\beta}{2} & e^{i(\alpha+\gamma)/2}\cos\frac{\beta}{2} \end{pmatrix}. \tag{3.12-13}$$

如不计自旋角动量与轨道角动量的相互作用，则 $\hat{H}_0$ 的本征函数 Ψ 依不可约表示 $D^i(R)$ 变换．考虑自旋，但不计自旋-轨道耦合，$\hat{H}$的本征函数可以写成轨道部分 $\psi_r(\boldsymbol{r})$ 和自旋函数 $\chi_k(\boldsymbol{\sigma})$ 的乘积 $\psi_{rk}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{\sigma})$：

$$\psi_{rk}=\psi_r(\boldsymbol{r})\chi_k(\boldsymbol{\sigma}).$$

在转动操作作用下，ψ_{rk} 的变换性质为

$$\begin{aligned} S^{-1}\hat{P}_R\psi_{rk}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{\sigma}) &= \hat{P}_R\psi_r(\boldsymbol{r})S^{-1}\chi_k(\boldsymbol{\sigma}) \\ &= \sum_{\mu} D^i(R)_{\mu r}\psi_\mu \sum_{l} S^{-1}_{lk}\chi_l \\ &= \sum_{\mu l} D_{\mu l,rk}\psi_{\mu l}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{\sigma}), \end{aligned} \tag{3.12-14}$$

即波函数依表示 $S^{-1}\otimes D^i$ 变换．由于 S^{-1} 即 $D^{1/2}$，波函数即依 $D^{1/2}\otimes D^i$ 变换．如果不计自旋时哈密顿量 $\hat{H}_0$ 所属的群为点群 G，由于同一个转动操作相对应的 $D^{1/2}$ 是双值的，与点群 G 中操作相对应的二维么正矩阵的个数也就是点群操作数的双倍．实际上，这是因为，计入自旋后哈密顿算符在算符 $S^{-1}\hat{P}_R$ 作用下不变，

$$S^{-1}\hat{P}_R\hat{H}(S^{-1}\hat{P}_R)^{-1}=\hat{H},$$

即每一个 $S^{-1}\hat{P}_R$ 对应的操作都是哈密顿量所属群的对称操作，而且显然每一个对称操作都与矩阵 $D^{1/2}$ 一一对应．这就是说，计入自旋后哈密顿量所属的群与 $D^{1/2}$ 矩阵组成的群同构，因而群元素的数目也是点群 G 元素数的双倍，我们称为双点群．显然，$D^{1/2}\otimes D^i$ 可以作为双点群的表示．一般而言，由于 $D^{1/2}$ 是完全转动群的不可约表示，作为其基矢的 χ_k 和 D^i 基矢 ψ_r 的乘积当然可以作为双

点群表示的基矢，但一般是可约的．换言之，对双点群而言，$D^{1/2}\otimes D^{i}$一般是可约的．可以用 ϕ_{rk} 的线性组合耦合成双点群的不可约表示的基矢，这也就是 $D^{1/2}\otimes D^{i}$ 的简约．实际上，如此构成的基矢正是用微扰方法讨论自旋-轨道相互作用的零级波函数．因为如计入自旋、轨道耦合，哈密顿量将属于双点群，其波函数应构成双点群不可约表示的基矢．因此，如将 ϕ_{rk} 组合成双点群不可约表示基矢，则在这种表象中，代表自旋-轨道相互作用的微扰算符的矩阵元将是对角的，从而可求得自旋-轨道耦合对能量的修正．显然，$D^{1/2}\otimes D^{i}$按双点群的不可约表示的简约，正反映了自旋-轨道耦合导致能级分裂这一事实．

对于孤立原子的情形，D^{i} 就是完全转动群的不可约表示 D^{l}，计入自旋-轨道耦合的哈密顿量属于双完全转动群．我们将在第四章讨论自旋-轨道相互作用对原子能级的影响．

§ 3.13　双点群的性质与特征标表

3.13.1　双点群的性质

（1）单群中的不变操作 E 对应于双点群中的操作 E 与 $\bar{E}$：我们知道，对点群的不变操作可取 $\alpha=0,\beta=0,\gamma=0$ 或 $\alpha=0,\beta=0,\gamma=2\pi$，但它们却对应两个不同的 S^{-1} 矩阵：

$$\alpha=0,\beta=0,\gamma=0 \text{ 对应于 } S^{-1}=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix},$$

$$\alpha=0,\ \beta=0,\ \gamma=2\pi \text{ 对应于 } S^{-1}=\begin{pmatrix}-1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix},$$

常用

$$E=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix},\ \bar{E}=\begin{pmatrix}-1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}. \qquad (3.13\text{-}1)$$

可见在点群中 $\gamma=0$ 与 $\gamma=2\pi$ 没有差别，而在双点群中 E 与 $\bar{E}$ 的特征标差一个符号．

（2）对绕某转轴的转动操作 C_n，在普通点群中如 $C_n^n = E$，在双点群中则有 $C_n^n = \bar{E}$，$C_n^{2n} = E$. 下面以 C_3 为例来说明.

C_3 是对 z 轴作角度是 $\frac{2\pi}{3}$ 的转动操作，$\alpha = \beta = 0$，$\gamma = \frac{2\pi}{3}\cdot\pi$. 下面将说明对于双点群

$$C_3^3 = \bar{E}, \text{ 而 } C_3^6 = E; \qquad (3.13\text{-}2)$$

$$S^{-1}\left(0, 0, \frac{2\pi}{3}\right)$$

$$= \begin{pmatrix} e^{-i\frac{\pi}{3}} & 0 \\ 0 & e^{i\frac{\pi}{3}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1-\sqrt{3}\,i}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1+\sqrt{3}\,i}{2} \end{pmatrix},$$

与普通点群中的 C_3 相对应；

$$\left[S^{-1}\left(0, 0, \frac{2\pi}{3}\right)\right]^2 = \begin{pmatrix} e^{-i\frac{2\pi}{3}} & 0 \\ 0 & e^{i\frac{2\pi}{3}} \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} \frac{-(1+\sqrt{3}\,i)}{2} & 0 \\ 0 & \frac{-1+\sqrt{3}\,i}{2} \end{pmatrix},$$

与 C_3^2 相对应；

$$\left[S^{-1}\left(0, 0, \frac{2\pi}{3}\right)\right]^3$$

$$= \begin{pmatrix} e^{-i\pi} & 0 \\ 0 & e^{i\pi} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \bar{E},$$

与 C_3^3 相对应. 同理

$$\left[S^{-1}\left(0, 0, \frac{2\pi}{3}\right)\right]^4 = \begin{pmatrix} -\frac{(1-\sqrt{3}\,i)}{2} & 0 \\ 0 & \frac{-(1+\sqrt{3}\,i)}{2} \end{pmatrix}$$

$$= C_3\bar{E} = \bar{C}_3,$$

这是双点群中所特有的表示；

$$\left[S^{-1}\left(0,\ 0,\ \frac{2\pi}{3}\right)\right]^5 = \begin{pmatrix} \frac{1+\sqrt{3}\,i}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{(-1+\sqrt{3}\,i)}{2} \end{pmatrix}$$

$$= C_3^2\bar{E} = \bar{C}_3^2;$$

$$\left[S^{-1}\left(0,\ 0,\ \frac{2\pi}{3}\right)\right]^6 = E.$$

由此可以看出，对点群 C_3 共有三个操作：C_3，C_3^2，E；而在双点群中，却有 6 个操作，即群的元素增加了一倍．应该注意，由于 C_n 与 $\bar{C}_n$ 有不同的特征标．它们一般不属于同一类．

(3) 在点群中，如有一个二度转轴，则转动操作是 U_2；同时，如果还有一个与之垂直的 n 度转轴，则转动操作是 C_n^k．如果 U_2 的转轴是 x 轴，而 C_n^k 的转动轴是 y 轴，则在普通的点群中存在着下述关系：

$$U_2C_n^kU_2^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\cdot \begin{pmatrix} \cos\frac{2\pi k}{n} & 0 & \sin\frac{2\pi k}{n} \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin\frac{2\pi k}{n} & 0 & \cos\frac{2\pi k}{n} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$= C_n^{n-k} = \begin{pmatrix} \cos\frac{2\pi k}{n} & 0 & -\sin\frac{2\pi k}{n} \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin\frac{2\pi k}{n} & 0 & \cos\frac{2\pi k}{n} \end{pmatrix},$$

即 C_n^k 和 C_n^{n-k} 有相同的特征标，C_n^k 和 C_n^{n-k} 属于同一类，同理，如果 C_n^k 的转动轴在镜面操作 σ 的反映面内，也有类似的关系

$$\sigma = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$= iU_2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

$$\sigma C_n^k \sigma^{-1} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\cdot \begin{pmatrix} \cos\frac{2\pi k}{n} & 0 & \sin\frac{2\pi k}{n} \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin\frac{2\pi k}{n} & 0 & \cos\frac{2\pi k}{n} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} \cos\frac{2\pi k}{n} & 0 & -\sin\frac{2\pi k}{n} \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin\frac{2\pi k}{n} & 0 & \cos\frac{2\pi k}{n} \end{pmatrix} = C_n^{n-k}.$$

对于双点群，U_2 的倒易不是 U_2 而是 $\bar{U}_2$，因为 $U_2\bar{U}_2 = E$. 因此

$$U_2 C_n^k U_2^{-1} = U_2 C_n^k \bar{U}_2 = \bar{E} C_n^{n-k} = \bar{C}_n^{n-k},$$

即 C_n^k 与 $\bar{C}_n^{n-k}$ 属同一类.

如果 n 为偶数，且 $k = \dfrac{n}{2}$ 时，$C_n^k = C_n^{n-k}$，此时 $C_n^{\frac{n}{2}}$ 与 $\bar{C}_n^{\frac{n}{2}}$ 属同一类，由于 $C_n^{\frac{n}{2}}$ 与 $\bar{C}_n^{\frac{n}{2}}$ 的特征标是异号的，在此情况，特征标只能是零.

3.13.2 双点群的不可约表示的特征标表

计算双点群的特征标，首先要知道和点群操作 R 所对应的 $S^{-1}(R)$ 与 $S^{-1}(\bar{R})$. 如果 R 是正当转动，可由式(3.2-13)与(3.2-

14) 找出相应的 a 与 b,或由式(3.1-4)找出相应的 α,β,γ，然后代入 $D^{\frac{1}{2}}(R)$ 的表示式. 如果是非正当转动，则可根据第一章的介绍将非正当转动操作,写成反演操作 i 与有关操作的乘积. 例如，对 xz 面作反映操作的 σ_v，可写成 iC_{2y}，再根据 C_{2y} 求得相应的 $D^{1/2}$. 由于同点群 G 中的操作 R 相对应的二维幺正矩阵 $D^{1/2}(R)$ 组成的矩阵群和双点群同构,由 $D^{1/2}(R)$就可决定双点群元素的乘积表并进行分类,从而便可确定特征标. 在实际计算过程中,如利用第一章介绍的特征标所具有的性质,往往可使计算简化.

由于双点群中所有的 R 均与 $\bar{E}$ 对易，故对任一不可约表示 D^ν 存在

$$\bar{E}R = R\bar{E},$$

$$D^\nu(\bar{E})D^\nu(R) = D^\nu(R)D^\nu(\bar{E}).$$

由不可约表示的性质知 $D^\nu(\bar{E}) = \eta I$，η 为常数，I 为单位矩阵. 但 $\bar{E}\cdot\bar{E} = E$,

$$[D^\nu(\bar{E})]^2 = \eta^2 I = D^\nu(E) = I,$$

即

$$\eta^2 = \pm 1.$$

如 $\eta = 1$，则

$$D^\nu(\bar{E}) = D^\nu(E) = I,$$

$$D^\nu(\bar{R}) = D^\nu(R)D^\nu(\bar{E}) = D^\nu(R).$$

如 $\eta = -1$，则

$$D^\lambda(\bar{E}) = -D^\lambda(E),$$

$$D^\lambda(\bar{R}) = -D^\lambda(R).$$

可见,可将双点群的不可约表示分成两部分. 一部分中 R 与 $\bar{R}$ 的表示相同，也就是点群的不可约表示；而另一部分 R 与 $\bar{R}$ 的表示符号相反，常称为附加表示. 通常我们只需求出附加表示. 下面以 C_2,D_3 及 T_d 为例进行说明,并在本节末列出与 32 个点群相对应的全部双点群的特征标表.

(一) 点群 C_2 的双点群特征标

点群 C_2 的操作是 E 与 C_2，双点群的操作是 $E,\bar{E},C_2,\bar{C}_2$，相

应的矩阵表示为

$$D^{\frac{1}{2}}(E)=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix},\qquad D^{\frac{1}{2}}(\bar{E})=\begin{pmatrix}-1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix},$$

$$D^{\frac{1}{2}}(C_2)=\begin{pmatrix}i & 0\\ 0 & -i\end{pmatrix},\quad D^{\frac{1}{2}}(\bar{C}_2)=\begin{pmatrix}-i & 0\\ 0 & i\end{pmatrix}$$

乘积表如表 3.13-1 所示

表 3.13-1

	E	C_2	$\bar{E}$	$\bar{C}_2$
E	E	C_2	$\bar{E}$	$\bar{C}_2$
C_2	C_2	$\bar{E}$	$\bar{C}_2$	E
$\bar{E}$	$\bar{E}$	$\bar{C}_2$	E	C_2
C_2	$\bar{C}_2$	E	C_2	$\bar{E}$

用第一章所介绍的求特征标的方法，可得到四个不可约表示的特征标，列于表 3.13-2。

表 3.13-2

	E	C_2	$\bar{E}$	$\bar{C}_2$
Γ_1	1	1	1	1
Γ_2	1	-1	1	-1
Γ_3	1	i	-1	$-i$
Γ_4	1	$-i$	-1	i

Γ_1 和 Γ_2 是点群 C_2 中已有的两个不可约表示，在这两个不可约表示中，E 与 $\bar{E}$，C_2 与 $\bar{C}_2$ 有相同的特征标. Γ_3 与 Γ_4 是双点群中附加的不可约表示，对于这两个不可约表示，E 与 $\bar{E}$，C_2 与 $\bar{C}_2$ 的特征标符号相反.

(二) D_3 的双点群特征标表

由 § 1.12 已知 D_3 有 6 个操作. 为简单起见，令 C_3，C_3^2 代表两

个与三度轴有关的转动，令 C_2'，C_2''，C_2''' 代表三个与二度轴有关的转动。已知普通点群 D_3 共有三类：E，(C_3，C_3^2)及(C_2'，C_2''，C_2''')，而对于双点群共有 12 个元素．可以证明，可将这 12 个元素分成 6 类：(E)，($\bar{E}$)，(C_3，$\bar{C}_3^2$)，(C_3^2，$\bar{C}_3$)，(C_2'，C_2''，C_2''')和($\bar{C}_2'$，$\bar{C}_2''$，$\bar{C}_2'''$)．用求特征标的方法可证明 D_3 双点群的特征标表为表 3.13-3。

表 3.13-3

	E	$\bar{E}$	$C_3\bar{C}_3^2$	$C_3^2\bar{C}_3$	$3C_2'$	$3\bar{C}_2'$
A_1	1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	1	−1	−1
E	2	2	−1	−1	0	0
Γ_4	1	−1	−1	1	i	$-i$
Γ_5	1	−1	−1	1	$-i$	i
Γ_6	2	−2	1	−1	0	0

由表中可以看出，对于原有的不可约表示，E 与 $\bar{E}$，$3C_2'$ 与 $3\bar{C}_2'$ 等有相同的特征标；而对 Γ_4，Γ_5，Γ_6 等三个附加的不可约表示，特征标才是不同的．因此，在本节后面的特征标中只列出附加的表示的特征标。

（三）T_d 双点群的不可约表示

首先列出与所有操作对应的 α,β,γ 及 $D^{\frac{1}{2}}$，如表 3.13-4 所示。由第一章 §1.12 得知，T_d 群的 24 个元素可分为 5 类，共有 5 个不可约表示．可以证明，根据本节所介绍的性质，T_d 的双点群的 48 个元素可以分为 8 类，其特征标列于表 3.13-5。

表 3.13-4

普通点群的操作	对 xyz 作用后的结果	α	β	γ	$D^{\frac{1}{2}}(\alpha\beta\gamma)$	双点群操作
1. E	xyz	0	0	0	$\begin{pmatrix}1 & 0\\0 & 1\end{pmatrix}$	E
2. δ_{2x}	$x\bar{y}\bar{z}$	0	π	π	$\begin{pmatrix}0 & -i\\-i & 0\end{pmatrix}$	δ_{2x}
3. δ_{2y}	$\bar{x}y\bar{z}$	0	π	0	$\begin{pmatrix}0 & -1\\1 & 0\end{pmatrix}$	δ_{2y}
4. δ_{2z}	$\bar{x}\bar{y}z$	π	0	0	$\begin{pmatrix}-i & 0\\0 & i\end{pmatrix}$	δ_{2z}
5. σ_{4x}	$\bar{x}z\bar{y}$	$-\frac{\pi}{2}$	$\frac{\pi}{2}$	$\frac{\pi}{2}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1 & -i\\-i & 1\end{pmatrix}$	σ_{4x}
6. σ_{4x}^{-1}	$\bar{x}\bar{z}y$	$\frac{\pi}{2}$	$\frac{\pi}{2}$	$-\frac{\pi}{2}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1 & i\\i & 1\end{pmatrix}$	$\bar{\sigma}_{4}^{3}$
7. σ_{4y}	$\bar{z}\bar{y}x$	0	$\frac{\pi}{2}$	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1 & -1\\1 & 1\end{pmatrix}$	σ_{4y}
8. σ_{4y}^{-1}	$z\bar{y}\bar{x}$	0	$-\frac{\pi}{2}$	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1 & 1\\-1 & 1\end{pmatrix}$	$\bar{\sigma}_{4y}^{3}$
9. σ_{4z}	$y\bar{x}\bar{z}$	0	0	$\frac{\pi}{2}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1-i & 0\\0 & 1+i\end{pmatrix}$	σ_{4z}
10. σ_{4z}^{-1}	$\bar{y}x\bar{z}$	$-\frac{\pi}{2}$	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1+i & 0\\0 & 1-i\end{pmatrix}$	$\bar{\sigma}_{4z}^{3}$
11. $\rho_{\bar{y}z}$	xzy	$\frac{\pi}{2}$	$-\frac{\pi}{2}$	$\frac{\pi}{2}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}-i & 1\\-1 & i\end{pmatrix}$	$\rho_{\bar{y}z}$
12. $\rho_{\bar{x}y}$	yxz	0	π	$-\frac{\pi}{2}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}0 & -(1-i)\\1+i & 0\end{pmatrix}$	$\rho_{\bar{x}y}$
13. $\rho_{\bar{z}x}$	zyx	π	$\frac{\pi}{2}$	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}-i & i\\i & i\end{pmatrix}$	$\rho_{\bar{z}x}$
14. ρ_{yz}	$x\bar{z}\bar{y}$	$\frac{\pi}{2}$	$\frac{\pi}{2}$	$\frac{\pi}{2}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}-i & -1\\1 & i\end{pmatrix}$	ρ_{yz}
15. ρ_{zx}	$\bar{z}y\bar{x}$	0	$\frac{\pi}{2}$	π	$\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}-i & -i\\-i & i\end{pmatrix}$	ρ_{zx}
16. ρ_{xy}	$\bar{y}\bar{x}z$	0	π	$\frac{\pi}{2}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}0 & -(1+i)\\1-i & 0\end{pmatrix}$	ρ_{xy}
17. δ_{3xyz}	zxy	0	$\frac{\pi}{2}$	$\frac{\pi}{2}$	$\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1-i & -(1+i)\\1-i & 1+i\end{pmatrix}$	δ_{3xyz}

续表 3.13-4

普通点群的操作	对 xyz 作用后的结果	α	β	γ	$D^{\frac{1}{2}}(\alpha\beta\gamma)$	双点群操作
18. δ^{-1}_{3xyz}	yzx	$\frac{\pi}{2}$	$\frac{\pi}{2}$	$-\pi$	$\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1+i & 1+i\\ -(1-i) & 1-i\end{pmatrix}$	$\bar{\delta}^2_{3xyz}$
19. $\delta_{3x\bar{y}\bar{z}}$	$\bar{z}\bar{x}y$	0	$-\frac{\pi}{2}$	$-\frac{\pi}{2}$	$\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1+i & 1-i\\ -(1+i) & 1-i\end{pmatrix}$	$\delta_{3x\bar{y}\bar{z}}$
20. $\delta^{-1}_{3x\bar{y}\bar{z}}$	$\bar{y}z\bar{x}$	$\frac{\pi}{2}$	$\frac{\pi}{2}$	0	$\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1-i & -(1-i)\\ 1+i & 1+i\end{pmatrix}$	$\bar{\delta}^2_{3x\bar{y}\bar{z}}$
21. $\delta_{3\bar{x}y\bar{z}}$	$z\bar{x}\bar{y}$	0	$\frac{\pi}{2}$	$-\frac{\pi}{2}$	$\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1+i & -(1-i)\\ 1+i & 1-i\end{pmatrix}$	$\delta_{3\bar{x}y\bar{z}}$
22. $\delta^{-1}_{3\bar{x}y\bar{z}}$	$\bar{y}\bar{z}x$	$-\frac{\pi}{2}$	$\frac{\pi}{2}$	π	$\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1-i & 1-i\\ -(1+i) & 1+i\end{pmatrix}$	$\bar{\delta}^2_{3\bar{x}y\bar{z}}$
23. $\delta_{3\bar{x}\bar{y}z}$	$\bar{z}x\bar{y}$	π	$\frac{\pi}{2}$	$-\frac{\pi}{2}$	$\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1-i & 1+i\\ -(1-i) & 1+i\end{pmatrix}$	$\delta_{3\bar{x}\bar{y}z}$
24. $\delta^{-1}_{3\bar{x}\bar{y}z}$	$y\bar{z}\bar{x}$	$-\frac{\pi}{2}$	$\frac{\pi}{2}$	0	$\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1+i & -(1+i)\\ 1-i & 1-i\end{pmatrix}$	$\bar{\delta}^2_{3\bar{x}\bar{y}z}$

表 3.13-5

	E	$\bar{E}$	$4C_3 4\bar{C}_3^2$	$4C_3^2 4\bar{C}_3$	$3C_2 3\bar{C}_2$	$6\sigma_d 6\bar{\sigma}_d$	$3S_4 3\bar{S}_4^3$	$3S_4^3 3\bar{S}_4$
Γ_1	1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	1	1	1	-1	-1	-1
Γ_{12}	2	2	-1	-1	2	0	0	0
Γ_{25}	3	3	0	0	-1	-1	1	1
Γ_{15}	3	3	0	0	-1	1	-1	-1
$\Gamma_1\otimes D^{\frac{1}{2}}=\Gamma_6$	2	-2	1	-1	0	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$
$\Gamma_2\otimes D^{\frac{1}{2}}=\Gamma_7$	2	-2	1	-1	0	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$
$\Gamma_{12}\otimes D^{\frac{1}{2}}=\Gamma_8$	4	-4	-1	1	0	0	0	0

从上表可以看出，由 $D^{1/2}$ 的特征标可以直接求出 $D^{1/2}\otimes\Gamma_1$，$D^{1/2}\otimes\Gamma_2$ 和 $D^{1/2}\otimes\Gamma_{12}$ 的特征标，而 $D^{1/2}\otimes\Gamma_{25}$ 和 $D^{1/2}\otimes\Gamma_{15}$ 的结果是可约的。可以证明

$$D^{1/2} \otimes \Gamma_{25} = \Gamma_6 + \Gamma_8,$$

$$D^{1/2} \otimes \Gamma_{15} = \Gamma_7 + \Gamma_8.$$

下面列出所有双点群中附加的不可约表示的特征标。

表 3.13-6 双点群的特征标

(1) C_1

E	$\bar{E}$
1	−1

(2) C_2

E	$\bar{E}$	C_2	$\bar{C}_2$
1	−1	i	$-i$
1	−1	$-i$	i

(3) S_2 (或 C_i)

E	$\bar{E}$	i	$\bar{i}$
1	−1	1	−1
1	−1	−1	1

(4) C_{2h}

E	$\bar{E}$	C_2	$\bar{C}_2$	σ_h	$\bar{\sigma}_h$	i	$\bar{i}$
1	−1	i	$-i$	i	$-i$	1	−1
1	−1	$-i$	i	$-i$	i	1	−1
1	−1	i	$-i$	$-i$	i	−1	1
1	−1	$-i$	i	i	$-i$	−1	1

(5) 双点群 D_2

E	$\bar{E}$	$C_2\bar{C}_2$	$C_2'\bar{C}_2'$	$C_2''\bar{C}_2''$
2	−2	0	0	0

(6) 双点群 C_s

E	$\bar{E}$	σ	$\bar{\sigma}$
1	-1	i	$-i$
1	-1	$-i$	i

(7) 双点群 C_{2v}

	E	$\bar{E}$	$C_2\bar{C}_2$	$\sigma_v\bar{\sigma}_v$	$\sigma'_v\bar{\sigma}'_v$
Δ_5	2	-2	0	0	0

(8) 双点群 D_{2h}

E	$\bar{E}$	$C_2\bar{C}_2$	$C'_2\bar{C}'_2$	$C''_2\bar{C}''_2$	i	$\bar{i}$	$\sigma_v\bar{\sigma}_v$	$\sigma'_v\bar{\sigma}'_v$	$\sigma''_v\bar{\sigma}''_v$
2	-2	0	0	0	2	-2	0	0	0
2	-2	0	0	0	-2	2	0	0	0

(9) 双点群 C_4

E	$\bar{E}$	C_4	$\bar{C}_4$	C_2	$\bar{C}_2$	C_4^3	$\bar{C}_4^3$
1	-1	w	$-w$	i	$-i$	w^3	$-w^3$
1	-1	$-w^3$	w^3	$-i$	i	$-w$	w
1	-1	$-w$	w	i	$-i$	$-w^3$	w^3
1	-1	w^3	$-w^3$	$-i$	i	w	$-w$

$w = \exp\left(\frac{i\pi}{4}\right)$

(10) 双点群 S_4

E	$\bar{E}$	S_4	$\bar{S}_4$	C_2	$\bar{C}_2$	S_4	$\bar{S}_4^3$
1	-1	w	$-w$	$-i$	i	w^3	$-w^3$
1	-1	$-w^3$	w^3	i	$-i$	$-w$	w
1	-1	$-w$	w	$-i$	i	$-w^3$	w^3
1	-1	w^3	$-w^3$	i	$-i$	w	$-w$

$w = \exp\left(\frac{i\pi}{4}\right)$

(11) 双点群 $C_{4h}=C_4\otimes C_i$ 有 8 个附加不可约表示，特征标表可由 C_4 得到，不再列出.

(12) 双点群 D_4

E	$\bar{E}$	$C_4\bar{C}_4^3$	$C_4^3\bar{C}_4$	$C_4^2\bar{C}_4^2$	$2C_2'2\bar{C}_2'$	$2C_2''2\bar{C}_2''$
2	-2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0	0
2	-2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	0	0

(13) 双点群 C_{4v}

	E	$\bar{E}$	$C_4\bar{C}_4^3$	$\bar{C}_4C_4^3$	$C_2\bar{C}_2$	$2\sigma_v2\bar{\sigma}_v$	$2\sigma_d2\bar{\sigma}_d$
Δ_6	2	-2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0	0
Δ_7	2	-2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	0	0

(14) 双点群 D_{2d}

		E	$\bar{E}$	$C_2\bar{C}_2$	$S_4\bar{S}_4^3$	$S_4^3\bar{S}_4$	$2C_2'2\bar{C}_2'$	$2\sigma_d2\bar{\sigma}_d$
$W6$	X_6	2	-2	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0
$W7$	X_7	2	-2	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	0

(15) $D_{4h}=D_4\otimes C_i$

(16) C_3

E	$\bar{E}$	C_3	$\bar{C}_3$	C_3^2	$\bar{C}_3^2$
1	-1	w	$-w$	w^2	$-w^2$
1	-1	$-w^2$	w^2	$-w$	w
1	-1	-1	1	1	-1

$w=\exp\left(i\dfrac{\pi}{3}\right)$

(17) $C_{3i}=C_3\otimes C_i$

(18) D_3

E	$\bar{E}$	$C_3\bar{C}_3^2$	$C_3^2\bar{C}_3$	$3C_2'$	$3\bar{C}_2'$
1	-1	-1	1	i	$-i$
1	-1	-1	1	$-i$	i
2	-2	1	-1	0	0

(19) C_{3v}

	E	$\bar{E}$	$C_3\bar{C}_3^2$	$C_3^2\bar{C}_3$	$3\sigma_v$	$3\bar{\sigma}_v$
A_4	1	-1	-1	1	i	$-i$
A_5	1	-1	-1	1	$-i$	i
A_6	2	-2	1	-1	0	0

(20) $D_{3d} = D_3 \otimes C_i$

(21) T

E	$\bar{E}$	$3C_2 3\bar{C}_2$	$4C_3$	$4\bar{C}_3$	$4C_3^2$	$4\bar{C}_3^2$
2	-2	0	1	-1	1	-1
2	-2	0	ω	$-\omega$	ω^2	$-\omega^2$
2	-2	0	$-\omega^2$	ω^2	$-\omega$	ω

$\omega = \exp\left(i\frac{\pi}{3}\right)$

(22) $T_h = T \otimes C_i$

(23) T_d 已在前面列出.

(24) O

	E	$\bar{E}$	$4C_3 4\bar{C}_3^2$	$4C_3^2 4\bar{C}_3$	$3C_2 3\bar{C}_2$	$6C_2' 6\bar{C}_2'$	$3C_4 3\bar{C}_4^3$	$3C_4^3 3\bar{C}_4$
Γ_6	2	-2	1	-1	0	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$
Γ_7	2	-2	1	-1	0	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$
Γ_8	4	-4	-1	1	0	0	0	0

(25) $O_h = O \otimes C_i$，有 6 个附加不可约表示 $\Gamma_6^{\pm}, \Gamma_7^{\pm}, \Gamma_8^{\pm}$.

(26) C_6,(27) C_{3h}

C_6	E	$\bar{E}$	C_6	$\bar{C}_6$	C_3	$\bar{C}_3$	C_2	$\bar{C}_2$	C_3^{-1}	$\bar{C}_3^{-1}(C_3^2)$	$C_6^{-1}(\bar{C}_6^5)$	$\bar{C}_6^{-1}(C_6^5)$
C_{3h}	E	$\bar{E}$	S_3^{-1}	$\bar{S}_3^{-1}$	C_3	$\bar{C}_3$	σ_h	$\bar{\sigma}_h$	C_3^{-1}	$\bar{C}_3^{-1}$	S_3	$\bar{S}_3$
Γ_7	1	-1	ω	$-\omega$	ω^2	$-\omega^2$	i	$-i$	$-\omega^4$	ω^4	$-\omega^5$	ω^5
Γ_8	1	-1	$-\omega^5$	ω^5	$-\omega^4$	ω^4	$-i$	i	ω^2	$-\omega^2$	ω	$-\omega$
Γ_9	1	-1	$-\omega$	ω	ω^2	$-\omega^2$	$-i$	i	$-\omega^4$	ω^4	ω^5	$-\omega^5$
Γ_{10}	1	-1	ω^5	$-\omega^5$	$-\omega^4$	ω^4	i	$-i$	ω^2	$-\omega^2$	$-\omega$	ω
Γ_{11}	1	-1	$-i$	i	-1	1	i	$-i$	-1	1	i	$-i$
Γ_{12}	1	-1	i	$-i$	-1	1	$-i$	i	-1	1	$-i$	i

$\omega = \exp\left(i\frac{\pi}{6}\right)$

(28) $C_{6h} = C_6 \otimes C_i$，有 12 个附加不可约表示 $\Gamma_7^{\pm}, \Gamma_8^{\pm}, \Gamma_9^{\pm}, \Gamma_{10}^{\pm}, \Gamma_{11}^{\pm}\Gamma_{12}^{\pm}$.

(29) D_6, (30)C_{6v}, (31)D_{3h}

D_6 C_{6v} D_{3h}	E E E	$\bar{E}$ $\bar{E}$ $\bar{E}$	$C_2\bar{C}_2$ $C_2\bar{C}_2$ $\sigma_h\bar{\sigma}_h$	$C_3\bar{C}_3^2$ $C_3\bar{C}_3^2$ $C_3\bar{C}_3^2$	$C_3^2\bar{C}_3$ $C_3^2\bar{C}_3$ $C_3^2\bar{C}_3$	$C_6\bar{C}_6^5$ $C_6\bar{C}_6^5$ $S_3\bar{S}_3^2$	$C_6^5\bar{C}_6$ $C_6^5\bar{C}_6$ $S_3^2\bar{S}_3$	$3C_2'3\bar{C}_2'$ $3\sigma_d3\bar{\sigma}_d$ $3C_2'3\bar{C}_2'$	$3C_2''3\bar{C}_2''$ $3\sigma_v3\bar{\sigma}_v$ $3\sigma_v3\bar{\sigma}_v$
Γ_7	2	-2	0	1	-1	$\sqrt{3}$	$-\sqrt{3}$	0	0
Γ_8	2	-2	0	1	-1	$-\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$	0	0
Γ_9	2	-2	0	-2	2	0	0	0	0

（32） $D_{6h}=D_6\otimes C_i$，有 6 个附加不可约表示$\Gamma_7^\pm$，$\Gamma_8^\pm$，$\Gamma_9^\pm$.

§ 3.14 时间反演对称算符

除去上面介绍过的空间对称操作外，本节将介绍另一种类型的操作，在没有磁场的情况下，这个操作可使薛定谔方程（无自旋）及狄拉克方程（有自旋）中的哈密顿量不变．由于能级简并度与哈密顿量所属的对称性有关，因此在讨论态的简并度时，除去考虑与空间坐标有关的对称操作外，还必须虑考时间反演对称．本节将指出，和时间反演对称有关的算符是反么正算符．

3.14.1 时间反演对称和时间反演算符

（一）不计自旋的情况

在不计入自旋时，电子的波函数满足含时间的薛定谔方程

$$\hat{H}\Psi=i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}. \tag{3.14-1a}$$

将两边取复共轭

$$\hat{H}^*\Psi^*=-i\hbar\frac{\partial\Psi^*}{\partial t}=i\hbar\frac{\partial\Psi^*}{\partial(-t)}. \tag{3.14-1b}$$

如果 $\hat{H}=\hat{H}^*$，则以 t 为坐标的波函数 Ψ 所满足的方程式，和以 $(-t)$ 为坐标的波函数 Ψ^* 所满足的方程一样．对于定态，薛定谔方程为

$$\hat{H}\Psi=E\Psi.$$

取复共轭后 $\hat{H}\Psi^*=E\Psi^*$，即 Ψ 与 Ψ^* 有相同的能量．如 Ψ 和 Ψ^* 是线性独立的，在此情况下系统有附加的简并度．由于这个简并度与哈密顿量 $\hat{H}$ 的空间对称性无关，而主要是由于 $\hat{H}=\hat{H}^*$ 引起的，又由于在含时间的薛定谔方程中，当把 t 变成 $-t$ 时，Ψ 与 Ψ^* 满足相同的方程，因此把这种对称性称为时间反演对称性，相应的算符 $\hat{P}_T$ 具有下述性质：

$$\hat{P}_T\hat{H}\hat{P}_T^{-1}=\hat{H}^*,\quad \hat{P}_T\Psi=\Psi^*. \tag{3.14-2}$$

换句话说，在不考虑自旋时，时间反演对称算符相当于取复共轭.

在有磁场的情况下，如 $\Psi = AR(\boldsymbol{r})P_l(\cos\theta)e^{i\varphi}$，$\Psi$ 满足

$$\hat{L}_z\Psi = \hbar\Psi,$$
$$\hat{L}_z\Psi^* = -\hbar\Psi^*.$$

由此可见，Ψ 与 Ψ^* 态的磁矩的方向相反，与外磁场的相互作用能量也不同. 因此，当有外磁场时，Ψ 和 Ψ^* 不属于能量相同的态，只有将 Ψ^* 态的磁场反号，Ψ 与 Ψ^* 才对应于相同的能量.

(二) 计入自旋情况

计入自旋后，电子的波函数应满足狄拉克方程. 为简单计，下面讨论电子在势能为 $V(r)$ 的辏力场中的相对论波动方程

$$c\begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p} \\ \boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p} & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} + mc^2\begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} + V(\boldsymbol{r})\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = E\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}, \qquad (3.14\text{-}3a)$$

式中 $\boldsymbol{\sigma}$ 和 $\boldsymbol{p}$ 为熟知的泡利自旋算符和动量算符， I 为不变算符，m 为电子的质量，c 是光速. 将上式取复共轭得

$$c\begin{pmatrix} 0 & (\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p})^* \\ (\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p})^* & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \psi_1^* \\ \psi_2^* \end{pmatrix} + mc^2\begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \psi_1^* \\ \psi_2^* \end{pmatrix} + V(r)\begin{pmatrix} \psi_1^* \\ \psi_2^* \end{pmatrix} = E\begin{pmatrix} \psi_1^* \\ \psi_2^* \end{pmatrix}. \qquad (3.14\text{-}3b)$$

下面将指出，如有算符

$$\hat{P}_T' = \begin{pmatrix} i\sigma_y & \\ & i\sigma_y \end{pmatrix}, \qquad (3.14\text{-}4a)$$

则下面的变换性质成立：

$$\hat{P}_T'^{-1}\begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p} \\ \boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p} & 0 \end{pmatrix}\hat{P}_T' = \begin{pmatrix} 0 & (\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p})^* \\ (\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p})^* & 0 \end{pmatrix}, \qquad (3.14\text{-}4b)$$

$$\hat{P}_T'^{-1}\begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}\hat{P}_T' = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}. \qquad (3.14\text{-}4c)$$

利用对易关系式

$$\sigma_x\sigma_y + \sigma_y\sigma_x = 0,$$
$$\sigma_z\sigma_y + \sigma_y\sigma_z = 0,$$

和

$$\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p} = \begin{pmatrix} p_z & p_x - ip_y \\ p_x + ip_y & -p_z \end{pmatrix},$$
$$(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p})^* = \begin{pmatrix} p_z & p_x + ip_y \\ p_x - ip_y & -p_z \end{pmatrix},$$

就可以得到式(3.14-4b)和(3.14-4c)．利用这两个式子，可将式(3.14-3b)写成

$$\begin{aligned} &\hat{p}_T'^{-1} c\begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p} \\ \boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p} & 0 \end{pmatrix}\hat{p}_T'\begin{pmatrix}\psi_1^* \\ \psi_2^*\end{pmatrix} \\ &+ \hat{p}_T'^{-1} mc^2\begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}\hat{p}_T'\begin{pmatrix}\psi_1^* \\ \psi_2^*\end{pmatrix} \\ &+ V(\boldsymbol{r})\begin{pmatrix}\psi_1^* \\ \psi_2^*\end{pmatrix} = E\begin{pmatrix}\psi_1^* \\ \psi_2^*\end{pmatrix}. \end{aligned} \qquad (3.14\text{-}5a)$$

两边再用 $\hat{p}_T'$ 操作后得到

$$\begin{aligned} &\left[c\begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p} \\ \boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p} & 0 \end{pmatrix} + mc^2\begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} + V(\boldsymbol{r})\right]\hat{p}_T'\begin{pmatrix}\psi_1^* \\ \psi_2^*\end{pmatrix} \\ &= E\hat{p}_T'\begin{pmatrix}\psi_1^* \\ \psi_2^*\end{pmatrix}. \end{aligned} \qquad (3.14\text{-}5b)$$

令 $\hat{p}_T = \hat{p}_T'\hat{K}$，$\hat{K}$ 代表取复共轭的算符，则从式(3.14-5b)与(3.14-3a)两式可以看出，$\hat{p}_T\begin{pmatrix}\psi_1 \\ \psi_2\end{pmatrix}$ 和 $\begin{pmatrix}\psi_1 \\ \psi_2\end{pmatrix}$ 满足相同的方程．如果两个波函数是线性独立的，则能量 E 有简并，不难证明

$$\hat{p}_T^{-1}\begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p} \\ \boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p} & 0 \end{pmatrix}\hat{p}_T = \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p} \\ \boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p} & 0 \end{pmatrix},$$

$\hat{p}_T$ 代表计入自旋以后的时间反演算符．将 $\hat{p}_T'$ 的表示式代入后得

$$\hat{p}_T = \begin{pmatrix} i\sigma_y & 0 \\ 0 & i\sigma_y \end{pmatrix}\hat{K}. \qquad (3.14\text{-}6)$$

3.14.2 计入自旋后的时间反演算符的性质

（1）$\hat{P}_T$ 与二维么正群的算符 $\hat{P}_u$ 对易，$\hat{P}_u=\begin{pmatrix} a & b \\ -b^* & a^* \end{pmatrix}$. 将 $\hat{P}_T\hat{P}_u$ 作用在波函数 $\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}$ 上，由于 ψ_1 和 ψ_2 是有两个分量的波函数，

$$\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} \psi_{11} \\ \psi_{12} \\ \psi_{21} \\ \psi_{22} \end{pmatrix}$$

$$\hat{P}_T\hat{P}_u\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = \hat{P}_T\begin{pmatrix} a & b & 0 & 0 \\ -b^* & a^* & 0 & 0 \\ 0 & 0 & a & b \\ 0 & 0 & -b^* & a^* \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \psi_{11} \\ \psi_{12} \\ \psi_{21} \\ \psi_{22} \end{pmatrix}$$

$$= \hat{P}_T\begin{pmatrix} a\psi_{11}+b\psi_{12} \\ -b^*\psi_{11}+a^*\psi_{12} \\ a\psi_{21}+b\psi_{22} \\ -b^*\psi_{21}+a^*\psi_{22} \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}\hat{K}\begin{pmatrix} a\psi_{11}+b\psi_{12} \\ -b^*\psi_{11}+a^*\psi_{12} \\ a\psi_{21}+b\psi_{22} \\ -b^*\psi_{21}+a^*\psi_{22} \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} -b\psi_{11}^*+a\psi_{12}^* \\ -a^*\psi_{11}^*-b^*\psi_{12}^* \\ -b\psi_{21}^*+a\psi_{22}^* \\ -a^*\psi_{21}^*-b^*\psi_{22}^* \end{pmatrix}.$$

同理，

$$\hat{P}_u\hat{P}_T\begin{pmatrix}\psi_1\\ \psi_2\end{pmatrix} = \hat{P}_u\begin{pmatrix}0 & 1 & 0 & 0\\ -1 & 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & 1\\ 0 & 0 & -1 & 0\end{pmatrix}\hat{K}\begin{pmatrix}\psi_{11}\\ \psi_{12}\\ \psi_{21}\\ \psi_{22}\end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix}a & b & 0 & 0\\ -b^* & a^* & 0 & 0\\ 0 & 0 & a & b\\ 0 & 0 & -b^* & a^*\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\psi_{12}^*\\ -\psi_{11}^*\\ \psi_{22}^*\\ -\psi_{21}^*\end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix}-b\psi_{11}^* + a\psi_{12}^*\\ -a^*\psi_{11}^* - b^*\psi_{12}^*\\ -b\psi_{21}^* + a\psi_{22}^*\\ -a^*\psi_{21}^* - b^*\psi_{22}^*\end{pmatrix} = \hat{P}_T\hat{P}_u\begin{pmatrix}\psi_1\\ \psi_2\end{pmatrix}.$$

这就证明了 $\hat{P}_T$ 与 $\hat{P}_u$ 的对易关系。

(2)

$$\hat{P}_T\left[\alpha\begin{pmatrix}\psi_1\\ \psi_2\end{pmatrix} + \beta\begin{pmatrix}\psi_1'\\ \psi_2'\end{pmatrix}\right] = \alpha^*\hat{P}_T\begin{pmatrix}\psi_1\\ \psi_2\end{pmatrix} + \beta^*\hat{P}_T\begin{pmatrix}\psi_1'\\ \psi_2'\end{pmatrix}, \quad (3.14\text{-}7)$$

因此 $\hat{P}_T$ 不是线性算符。

(3)

$$\phi^+\hat{P}_T\phi = -\phi^+\hat{P}_T\Psi. \quad (3.14\text{-}8)$$

证 设 $\Psi = \begin{pmatrix}\psi_1\\ \psi_2\end{pmatrix}$, $\Phi = \begin{pmatrix}\phi_1\\ \phi_2\end{pmatrix}$,

$$\Psi^\dagger\hat{P}_T\Phi = (\psi_1^* \quad \psi_2^*)\begin{pmatrix}i\sigma_y & 0\\ 0 & i\sigma_y\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\phi_1^*\\ \phi_2^*\end{pmatrix}$$

$$= (\psi_1^*\psi_2^*)\begin{pmatrix}i\sigma_y\phi_1^*\\ i\sigma_y\phi_2^*\end{pmatrix}$$

$$= (\psi_{11}^*\psi_{12}^*\psi_{21}^*\psi_{22}^*)\begin{pmatrix}\phi_{12}^*\\ -\phi_{11}^*\\ \phi_{22}^*\\ -\phi_{21}^*\end{pmatrix}$$

$$= \psi_{11}^*\phi_{12}^* - \psi_{12}^*\phi_{11}^* + \psi_{21}^*\phi_{22}^* - \psi_{22}^*\phi_{21}^*.$$

同理，

$$\Phi^\dagger \hat{P}_T \Psi = \phi_{11}^*\psi_{12}^* - \phi_{12}^*\psi_{11}^* + \phi_{21}^*\psi_{22}^* - \phi_{22}^*\psi_{21}^* = -\Psi^\dagger \hat{P}_T \Phi.$$

从而证明了式(3.14-8)。

对N个电子的体系，$\hat{P}_T$ 作用在每个电子的相应的波函数上，得到

$$\Psi^\dagger \hat{P}_T \Phi = (-1)^N \Phi^\dagger \hat{P}_T \Psi. \qquad (3.14\text{-}9)$$

(4)

$$\Phi^\dagger \Psi = (\hat{P}_T \Psi)^\dagger (\hat{P}_T \Phi). \qquad (3.14\text{-}10)$$

证 $\Phi^\dagger \Psi = \phi_{11}^*\psi_{11} + \phi_{12}^*\psi_{12} + \phi_{21}^*\psi_{21} + \phi_{22}^*\psi_{22}$,

$$(\hat{P}_T \Psi)^\dagger (\hat{P}_T \Phi) = (\psi_{12} \quad -\psi_{11} \quad \psi_{22} \quad -\psi_{21}) \begin{pmatrix} \phi_{12}^* \\ -\phi_{11}^* \\ \phi_{22}^* \\ -\phi_{21}^* \end{pmatrix}$$

$$= \phi_{11}^*\psi_{11} + \phi_{12}^*\psi_{12} + \phi_{21}^*\psi_{21} + \phi_{22}^*\psi_{22} = \Phi^\dagger \Psi.$$

(5)

$$\hat{P}_T \hat{P}_T \Psi = -\Psi. \qquad (3.14\text{-}11)$$

证

$$\hat{P}_T \hat{P}_T \Psi = \hat{P}_T \begin{pmatrix} i\sigma_y \psi_1^* \\ i\sigma_y \psi_2^* \end{pmatrix} = \hat{P}_T \begin{pmatrix} \psi_{12}^* \\ -\psi_{11}^* \\ \psi_{22}^* \\ -\psi_{21}^* \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} i\sigma_y & 0 \\ 0 & i\sigma_y \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_{12} \\ -\psi_{11} \\ \psi_{22} \\ -\psi_{21} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\psi_{11} \\ -\psi_{12} \\ -\psi_{21} \\ -\psi_{22} \end{pmatrix} = -\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}$$

$$= -\Psi.$$

对于N个电子的体系

$$\hat{P}_T \hat{P}_T \Psi = (-1)^N \Psi.$$

如N为奇数，

$$\hat{P}_T\hat{P}_T\Psi = -\Psi, \tag{3.14-12a}$$

N为偶数，

$$\hat{P}_T\hat{P}_T\Psi = \Psi. \tag{3.14-12b}$$

常把满足式(3.14-8)和(3.14-10)的算符称为反么正算符．可以证明，任何一个反么正算符都可以写成一个么正算符与取复共轭算符的乘积，任何两个反么正算符的乘积都是么正算符．

3.14.3 Kramers 定理

利用式(3.14-12a)和(3.14-12b)，可以证明顺磁共振理论中常用到的 Kramers 定理．根据这个定理，在只有外加电场而无外加磁场时，具有奇数电子的系统的每一个能级是 n 度简并的，n 是偶数，对不同的能级来说，n 的值不一定相同．

证 当没有磁场时，$\hat{P}_T^{-1}\hat{H}\hat{P}_T = \hat{H}$，因此 Ψ 与 $\hat{P}_T\Psi$ 是属于同一能级的波函数．如果 $\hat{P}_T\Psi$ 与 Ψ 是线性相倚的，则计入时间反演后，能量 E 没有附加简并．但是，如果 $\hat{P}_T\Psi$ 与 Ψ 是线性独立的，则计入时间反演后，能量 E 有附加简并．

如果 $\hat{P}_T\Psi$ 与 Ψ 线性相倚，则可表示为

$$\hat{P}_T\Psi = \alpha\Psi, \quad \hat{P}_T^2\Psi = |\alpha|^2\Psi,$$

α 为某常数．如果电子系中的电子数为奇数，由式(3.14-12a)有 $\hat{P}_T^2\Psi = -\Psi$；但是，$|\alpha|^2 > 0$ 时，与这个条件不符合．因此得到，对于奇数电子系，$\hat{P}_T\Psi$ 和 Ψ 应该是线性独立的，即时间反演使能级 E 的简并度加倍．如果只考虑空间对称性，E 是 m 度简并的，则计入时间反演后，能级是 $n = 2m$ 度简并，显然 n 是偶数．

3.14.4 对非简并的态，磁矩的平均值为零

设 Ψ 为一非简并态，磁矩算符

$$\hat{\boldsymbol{M}} = -\frac{e}{2mc}(\hat{\boldsymbol{L}} + 2\hat{\boldsymbol{S}}), \tag{3.14-13}$$

式中 $\hat{\boldsymbol{L}}$ 和 $\hat{\boldsymbol{S}}$ 分别为原子中电子体系的总轨道和自旋角动量算符．$\hat{\boldsymbol{M}}$ 在 Ψ 态的平均值为

$$\langle\Psi|\hat{M}|\Psi\rangle=\langle\Psi|\hat{M}\Psi\rangle=\langle\hat{P}_T\hat{M}\Psi|\hat{P}_T\Psi\rangle$$
$$=\langle\hat{P}_T\hat{M}P_T^{-1}\hat{P}_T\Psi|\hat{P}_T\Psi\rangle, \qquad (3.14\text{-}14)$$

其中我们应用了 $\hat{P}_T$ 的反么正算符性质 $\Psi^\dagger(\hat{M}\Psi)=(\hat{P}_T\hat{M}\Psi)^\dagger\times\hat{P}_T\Psi$. 考虑到 $\hat{L}$, $\hat{S}$ 在 $\hat{P}_T$ 算符作用下要变号的变换性质，得到

$$\hat{P}_T\hat{M}\hat{P}_T^{-1}=-\hat{M}.$$

同时，由于Ψ非简并，Ψ必与 $\hat{P}_T\Psi$ 线性相关，

$$\hat{P}_T\Psi=\alpha\Psi.$$

又，由 Kramers 定理知，电子数必为偶数，

$$\hat{P}_T^2\Psi=\Psi,$$

因此

$$|\alpha|^2=1.$$

代入式(3.14-14)得

$$\langle\Psi|\hat{M}|\Psi\rangle=\langle-\hat{M}\hat{P}_T\Psi|\hat{P}_T\Psi\rangle=-|\alpha|^2\langle\hat{M}\Psi|\Psi\rangle=-\langle\hat{M}\Psi|\Psi\rangle$$
$$=-\langle\Psi|\hat{M}|\Psi\rangle.$$

上式最后一步应用了$\hat{M}$的厄密性. 因而得到

$$\langle\Psi|\hat{M}|\Psi\rangle=0. \qquad (3.14\text{-}15)$$

§ 3.15 计入时间反演后电子系能级的简并度

由于计入时间反演对称性后，涉及到用 ϕ_i^* 作基矢的复表示. 因此，应当先讨论复表示的一些性质.

3.15.1 复表示的定义与性质

(1) 复表示的定义：如

$$\hat{P}_R\phi_i=\sum_j D(R)_{ji}\phi_j, \qquad (3.15\text{-}1a)$$

$$\hat{P}_R\phi_i^*=\sum_j D(R)_{ji}^*\phi_j^*, \qquad (3.15\text{-}1b)$$

则 $D^*(R)$ 称为复表示.

(2) 复表示的性质：

(a) 如 $D(R)$是群G的表示，则 $D(R)^*$也是群G的表示，因为如果

则
$$D(R)D(S) = D(RS), \tag{3.15-2a}$$
$$D(R)^*D(S)^* = D(RS)^*. \tag{3.15-2b}$$
如果$D(R)$是不可约的，则 $D(R)^*$ 也是不可约的.

(b) 如 $D(R)$ 的特征标是实数，则 $D(R)$ 与 $D(R)^*$ 等价. 因为两个等价的表示特征标相等，因此如 $D(R)$ 的特征标是实数，即为 $D(R)$ 与 $D(R)^*$ 等价.

(c) 如不可约表示 $D(R)$具有实数的特征标，$D(R)$与 $D(R)^*$ 等价，则必存在着一个么正矩阵 C 可以使 $D(R)^*$ 变换成 $D(R)$，即
$$C^{-1}D(R)^*C = D(R). \tag{3.15-3}$$
下面将证明，此么正矩阵 C 必是对称或反对称的.

证 由式(3.15-3) 得
$$CD(R) = D(R)^*C, \tag{3.15-4a}$$
或
$$C^*D(R)^* = D(R)C^*. \tag{3.15-4b}$$
两边乘以 C，
$$CC^*D(R)^* = CD(R)C^* = D(R)^*CC^*, \tag{3.15-4c}$$
即 CC^* 与 $D(R)^*$ 对易. 如果 $D(R)^*$ 是不可约的，根据 Schur 引理，CC^* 一定是常数矩阵，即
$$CC^* = aE.$$
由于 C 是么正矩阵，
$$\tilde{C}^*C = E \tag{3.15-5a}$$
故
$$\tilde{C}C^* = E, \tag{3.15-5b}$$
即 C^* 也是么正矩阵. 将式(3.15-5b)两边乘以 a，得
$$a\tilde{C}C^* = aE = CC^*, \tag{3.15-6a}$$
即
$$a\tilde{C} = C, \tag{3.15-6b}$$
或
$$aC = \tilde{C}, \tag{3.15-6c}$$
即

$$C = a\widetilde{C} = a^2 C. \tag{3.15-6d}$$

由于 $C \neq 0$ $a^2 = 1$，$a = \pm 1$，因此证明了

$$C = \widetilde{C} \qquad C\text{是对称的，}$$

或

$$C = -\widetilde{C} \qquad C\text{是反对称的.}$$

(d) 如果 $C^{-1}D(R)^*C = D(R)$，$\widetilde{C} = C$，则 $D(R)$ 可以变换成实表示.

证 取矩阵 C 的本征方程

$$Cv = \omega v, \tag{3.15-7a}$$

式中 ω 和 v 分别为矩阵 C 的本征值和本征矢.

由于

$$C = \widetilde{C},$$

$$C^{-1} = C^\dagger = C^*,$$

则

$$v = C^{-1}\omega v = \omega C^* v.$$

将上式取复共轭得

$$v^* = \omega^* C v^*,$$

$$\omega v^* = \omega\omega^* C v^*. \tag{3.15-7b}$$

由

$$(Cv)^\dagger(Cv) = \omega^* v^\dagger \omega v,$$

得

$$v^\dagger v = v^\dagger \omega^* \omega v,$$

因此

$$\omega^* \omega = 1. \tag{3.15-7c}$$

代入式(3.15-7b)后得

$$Cv^* = \omega v^*. \tag{3.15-7d}$$

由式(3.15-7a)和(3.15-7d)可以看出，v 与 v^* 满足相同的本征方程，因此可以认为 C 的本征矢是实的.

下面将证明 $D(R)$ 可以变换成实表示. 为此可将对称的么正矩阵 C 写成

$$C = \gamma^{-1} d \gamma, \tag{3.15-8}$$

式中 γ 是实的正交矩阵，$\tilde{\gamma}\gamma = E$，$\tilde{\gamma} = \gamma^{-1}$，$d$ 是对角矩阵. 令 $d = d_1^2$，$d_1^{-1} = d_1^*$，可将 $CD(R) = D(R)^*C$ 写成

$$\gamma^{-1} d_1^2 \gamma D(R) = D(R)^* \gamma^{-1} d_1^2 \gamma.$$

对上式两边由左方乘以 $d_1^*\gamma$，由右方乘以 $\gamma^{-1}d_1^*$ 则左边变成

$$d_1^*\gamma\gamma^{-1}d_1^2\gamma D(R)\gamma^{-1}d_1^*=d_1\gamma D(R)\gamma^{-1}d_1^*,$$

而右边变成

$$d_1^*\gamma D(R)^*\gamma^{-1}d_1^2\gamma\gamma^{-1}d_1^*=d_1^*\gamma D(R)^*\gamma^{-1}d_1,$$

即

$$d_1\gamma D(R)\gamma^{-1}d_1^*=d_1^*\gamma D(R)^*\gamma^{-1}d_1. \qquad (3.15\text{-}9a)$$

上式左方与右方互为复共轭，因此必然为实矩阵，

$$(\gamma^{-1}d_1)^{-1}D(R)^*\gamma^{-1}d_1=\text{实矩阵}, \qquad (3.15\text{-}9b)$$

这就证明了如用么正矩阵 $\gamma^{-1}d_1$ 对表示 $D(R)^*$ 作么正变换，可把 $D(R)^*$ 变换成实矩阵，因此可将 $D(R)$ 看作实表示.

3.15.2 当 j 为整数时，完全转动群的不可约表示 $D^j(R)$ 是实表示

证 由于 $D^j(R)$ 的特征标是实数，满足(3.15-4a)式，即

$$C^jD^j(R)=D^j(R)^*C^j, \qquad (3.15\text{-}10a)$$

式中 C^j 即为使 $D^j(R)$ 变换成 $D^j(R)^*$ 的矩阵. 下面介绍矩阵 C^j 的具体形式.

$$\sum_m C^j_{nm}D^j(R)_{mk}=\sum_m D^j(R)^*_{nm}C^j_{mk}. \qquad (3.15\text{-}10b)$$

设欧勒角 $\alpha=\beta=0$，则

$$C^j_{nm}D^j(R)_{mk}=C^j_{nm}e^{-im\gamma}\delta_{mk},$$

$$D^j(R)^*_{nm}C^j_{mk}=e^{in\gamma}\delta_{nm}C^j_{mk}.$$

由式(3.15-10b)有

$$C^j_{nk}(e^{-ik\gamma}-e^{in\gamma})=0.$$

一般要 $C^j_{nk}\neq 0$，必须 $e^{-ik\gamma}=e^{in\gamma}$，即 $n=-k$，因此

$$C^j_{nk}=C^j_{-kk}, \qquad (3.15\text{-}10c)$$

而其他的矩阵元为零. 矩阵具有如下形式：

$$C^j = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \cdots & & & C^j_{j-j} \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & C^j_{j-1\ -j+1} & & 0 \\ & \vdots & & & \cdot^{\cdot^{\cdot}} & & \vdots \\ & \vdots & & C^j_{1-1} & & & \vdots \\ & \vdots & C^j_{00} & & & & \vdots \\ & \vdots & C^j_{-11} & & & & \vdots \\ & \cdot^{\cdot^{\cdot}} & & & & & \vdots \\ C^j_{-jj} & 0 & 0 & \cdots & & & 0 \end{pmatrix}. \qquad (3.15\text{-}11)$$

由于 C^j 是使所有 $D^j(R)$ 变换成为 $D^j(R)^*$ 的矩阵，对于任何的 α, β, γ，也可将 $D^j(R)$ 的表示式代入式(3.15-10b)，并利用式(3.15-10c)，取其中的一个矩阵元

$$C^j_{-jj}D^j(R)_{jk} = D^j(R)^*_{-j-k}C^j_{-kk}$$

即

$$C^j_{-jj}\left[\frac{2j!}{(j+k)!(j-k)!}\right]^{\frac{1}{2}} e^{-ij\alpha}e^{-ik\gamma}\left(\cos\frac{\beta}{2}\right)^{j+k}\left(-\sin\frac{\beta}{2}\right)^{j-k}$$

$$= (-1)^{j-k}\left(\frac{(2j)!}{(j+k)!(j-k)!}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-ij\alpha}e^{-ik\gamma}$$

$$\cdot\left(\cos\frac{\beta}{2}\right)^{j+k}\left(-\sin\frac{\beta}{2}\right)^{j-k}C^j_{-kk},$$

$$C^j_{-jj} = (-1)^{j-k}C^j_{-kk}.$$

令 $k=-j$，得

$$C^j_{-jj} = (-1)^{2j}C^j_{j-j}.$$

如 j 是整数，则 $C^j_{-jj} = C^j_{j-j}$，C^j 是对称矩阵，因此可取 $C^j_{-jj}=1$，得

$$C^j = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \cdots & & 1 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & -1 & 0 \\ \vdots & & & \cdot^{\cdot^{\cdot}} & & \vdots \\ \vdots & & & 1 & & \vdots \\ \vdots & & -1 & & & \vdots \\ \vdots & & \cdot^{\cdot^{\cdot}} & & & \vdots \\ 0 & -1 & 0 & \cdots & & 0 \\ 1 & 0 & 0 & \cdots & & 0 \end{pmatrix}. \qquad (3.15\text{-}12a)$$

可见，由于 C^j 是对称矩阵，$D^j(R)$ 是实表示. 如 j 是半整数，$j=(2n+1)/2$，$C^j_{-jj}=-C^j_{j-j}$，则 C^j 是反对称的，

$$C^j=\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \cdots\cdots\cdots\cdots & 1 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots\cdots -1 & 0 \\ \vdots & & & \iddots & \vdots \\ 0 & 1 & 0 & \cdots\cdots & \cdot \\ -1 & 0 & 0 & \cdots\cdots & \cdot \end{pmatrix}. \qquad (3.15\text{-}12b)$$

3.15.3 时间反演附加简并

(1) 如果不可约表示 $D^\lambda(R)$ 的特征标 $\chi^\lambda(R)$ 是实数，则 $\sum_R \chi^\lambda(R^2)=g$ 或 $\sum_R \chi^\lambda(R^2)=-g$，$g$ 是群阶.

证

$$\chi^\lambda(R^2)=\sum_i D^\lambda(R^2)_{ii}=\sum_i\sum_k D^\lambda(R)_{ik}D^\lambda(R)_{ki}$$

$$=\sum_i\sum_k D^\lambda(R)_{ik}D^\lambda(R^{-1})^*_{ik}.$$

由式(3.15-3)，可将上式写为

$$\chi^\lambda(R^2)=\sum_i\sum_k\sum_m\sum_n D^\lambda(R)_{ik}C_{im}D^\lambda(R^{-1})_{mn}C_{\bar{n}k}$$

$$=\sum_i\sum_k\sum_m\sum_n D^\lambda(R)_{ik}D^\lambda(R)^*_{nm}C^*_{kn}C_{im},$$

$$\sum_R \chi^\lambda(R^2)=\sum_R\sum_i\sum_k\sum_m\sum_n D^\lambda(R)_{ik}D^\lambda(R)^*_{nm}C^*_{kn}C_{im}$$

$$=\sum_k\sum_n \frac{g}{d_\lambda}C^*_{kn}C_{nk}=\frac{g}{d_\lambda}\sum_k (C^*C)_{kk}$$

$$=\frac{g}{d_\lambda}\chi(C^*C),$$

式中 d_λ 是第 λ 个不可约表示的维数.

如果 C 是对称矩阵，则由本节前面的讨论知 $D^\lambda(R)$ 为实表示，又由(3.15-12a)可看出

$$C^*C = I,$$
$$\chi(C^*C) = d_\lambda,$$

因而

$$\sum_R \chi^\lambda(R^2) = g. \qquad (3.15\text{-}13a)$$

如果 C 是反对称矩阵，由式(3.15-12b)可知，

$$C^*C = -I, \chi(C^*C) = -d_\lambda,$$

故有

$$\sum_R \chi^\lambda(R^2) = -g. \qquad (3.15\text{-}13b)$$

此时 $D^\lambda(R)^*$ 与 $D^\lambda(R)$ 等价，但不能通过么正变换使之成为实表示。

(2) 如 $\chi^\lambda(R)$ 是复数，则 $\chi^\lambda(R) \neq \chi^\lambda(R)^*$，即 $D^\lambda(R)$ 与 $D^\lambda(R)^*$ 不等价. 可以证明，在这一情形下

$$\sum_R \chi(R^2) = 0.$$

证

$$\chi^\lambda(R^2) = \sum_i D^\lambda(R^2)_{ii} = \sum_i \sum_j D^\lambda(R)_{ij} D^\lambda(R)_{ji}$$
$$= \sum_{ij} D^\lambda(R)_{ij} D^\lambda(R^{-1})^*_{ij}.$$

由于 $D^\lambda(R)^*$ 与 $D^\lambda(R)$ 不等价，可令

$$D^\lambda(R)^* = D^\mu(R),\ \lambda \neq \mu,$$

则

$$\chi^\lambda(R^2) = \sum_{i,j} D^\lambda(R)_{ij} D^\mu(R^{-1})_{ij} = \sum_{i,j} D^\lambda(R)_{ij} D^\mu(R)^*_{ji},$$

$$\sum_R \chi^\lambda(R^2) = \sum_{i,j} \frac{g}{d_\lambda} \delta_{\lambda\mu} \delta_{ij}.$$

因为 $\lambda \neq \mu$，故得证.

总结上述讨论，我们得到如下判据：

(a) 如 $\sum\limits_{R}\chi^{\lambda}(R^2)=g$，则 $\chi^{\lambda}(R)$ 是实数，且可将 D^{λ} 变换成实表示.

(b) 如 $\sum\limits_{R}\chi^{\lambda}(R^2)=0$，则 $\chi^{\lambda}(R)$ 是复数，D^{λ} 与 $D^{\lambda*}$ 不等价，是互为共轭的复表示.

(c) 如 $\sum\limits_{R}\chi^{\lambda}(R^2)=-g$，则 $\chi^{\lambda}(R)$ 是实数，D^{λ} 与 $D^{\lambda*}$等价，但不能变换成实表示.

(3) 时间反演的附加简并性：我们首先证明，对于N个电子的体系，如 $\chi^{\lambda}(R)$ 为实数，即 $D^{\lambda}(R)$ 与 $D^{\lambda}(R)^*$ 等价，则该体系在时间反演操作下没有附加简并的充要条件是

$$C=(-1)^N\widetilde{C},$$

C 为将 $D^{\lambda}(R)$ 变换到 $D^{\lambda}(R)^*$ 的矩阵.

由式(3.15-1a)有

$$\hat{P}_R\psi_i=\sum_j D(R)_{ji}\psi_j.$$

对上式作用时间反演操作 $\hat{P}_T$，并注意到 $\hat{P}_R$ 为实算符，得

$$\hat{P}_R\hat{P}_T\psi_i=\sum_j D(R)^*_{ji}\hat{P}_T\psi_j. \qquad (3.15\text{-}14)$$

设 C 为将 D^{λ} 变换到 $D^{\lambda*}$ 的矩阵，

$$CD^{\lambda}(R)C^{-1}=D^{\lambda}(R)^*,$$

则

$$\hat{P}_R\hat{P}_T\psi_i=\sum_{jlk}C_{jl}D^{\lambda}(R)_{lk}C^{-1}_{ki}\hat{P}_T\psi_j.$$

将上式两边乘以 C_{if} 并对 i 累加得

$$\begin{aligned}\hat{P}_R\left(\sum_i C_{if}\hat{P}_T\psi_i\right)&=\sum_{jlk}C_{jl}D^{\lambda}(R)_{lk}\left(\sum_i C^{-1}_{ki}C_{if}\right)\hat{P}_T\psi_j\\&=\sum_{jl}C_{jl}D^{\lambda}(R)_{lf}\hat{P}_T\psi_j\end{aligned}$$

$$= \sum_l D^{\lambda}{}_{lf}(R) \sum_i C_{il} \hat{P}_T \psi_i.$$

令

$$\psi'_f = \sum_i C_{if} \hat{P}_T \psi_i,$$

则 ψ'_f 也按 D^{λ} 变换．显然 ψ'_f 与 $\hat{P}_T\psi_i$ 线性相关．作函数

$$\phi_f = \psi_f + \psi'_f,$$

则 ϕ_f 也必按 D^{λ} 变换，

$$\hat{P}_T\phi_f = \hat{P}_T\psi_f + \hat{P}_T\psi'_f.$$

因为

$$\hat{P}_T\psi'_f = \sum_i C^*_{if} \hat{P}^2_T \psi_i = \sum_i C^*_{if}(-1)^N \psi_i,$$

如

$$C = (-1)^N \widetilde{C},$$

则

$$C^{-1} = (-1)^N C^*.$$

另一方面，注意到 CC^{-1} 为单位矩阵，可将 $\hat{P}_T\psi_f$ 写成

$$\hat{P}_T\psi_f = \sum_i (CC^{-1})_{if} P_T\psi_i = \sum_i \left(\sum_i C_{ji} C^{-1}_{if}\right) P_T\psi_i$$

$$= \sum_i C^{-1}_{if} \left(\sum_i C_{ji} P_T \psi_i\right) = \sum_i C^{-1}_{if} \psi'_i,$$

因此

$$\hat{P}_T\phi_f = \sum_i C^{-1}_{if}\psi'_i + \sum_i C^{-1}_{if}\psi_i$$

$$= \sum_i C^{-1}_{if}(\psi_i + \psi'_i)$$

$$= \sum_i C^{-1}_{if}\phi_i.$$

上式说明 $\hat{P}_T\phi_f$ 与 ϕ_f 线性相关．从上面的讨论可知，总可由属同一能量的 ψ 与 $\hat{P}_T\psi$ 组合成 ϕ，而 ϕ 与 $\hat{P}_T\phi$ 线性相倚，因此没

有附加简并.

反之,如果没有附加简并,由基矢间的变换关系可知,必有

$$\psi_i = \sum_j C_{ij} \hat{P}_T \psi_j,$$

$$\hat{P}_T \psi_j = \sum_i C_{ji}^{-1} \psi_i = \sum_i C_{ij}^* \psi_i,$$

$$\langle \psi_i | \hat{P}_T \psi_j \rangle = C_{ij}^*. \tag{3.15-15}$$

根据式(3.14-9),上式可写成

$$(-1)^N \langle \psi_j | \hat{P}_T \psi_i \rangle = C_{ij}^*.$$

但是,如将式(3.15-15)中的足标 i, j 对调,则有

$$\langle \psi_j | \hat{P}_T \psi_i \rangle = C_{ji}^*,$$

因此得 $$(-1)^N C_{ji}^* = C_{ij}^*$$

即 $$C = (-1)^N \widetilde{C}.$$

这样我们便得到,在情形(a),即 $\sum \chi^\lambda(R^2) = g$ 的情形,$D^\lambda(R)$ 是实表示,即 $C = \widetilde{C}$. 这时,如 N 为偶数, 则 $C = (-1)^N \widetilde{C}$ 的条件与之相符,即恰使偶电子系符合条件 $C = (-1)^N \widetilde{C}$. 因此, 对偶电子系,在情形(a)并无附加简并度;显然,对奇电子系就有附加简并度. 反之,在情形(c),即 $\sum \chi^\lambda(R^2) = -g$,此时 D^λ 不能变成实表示, 将 D^λ 变换成 $D^{\lambda*}$ 的矩阵是反对称的, $C = -\widetilde{C}$. 这时,如 N 为奇数,则 $C = (-1)^N \widetilde{C}$ 的条件与 $C = -\widetilde{C}$一致,即此时奇电子系无附加简并度,而偶电子系则有附加简并度. 对于情形(b),即 $\sum \chi^\lambda(R^2) = 0$, 由于 D^λ 及 $D^{\lambda*}$ 不等价, 无论对奇电子系还是偶电子系都有附加简并度. 因此,我们可以归纳如下:

偶电子系:	情形(a)	无附加简并度;
	情形(b)	有附加简并度;
	情形(c)	有附加简并度.
奇电子系:	情形(a)	有附加简并度;
	情形(b)	有附加简并度;
	情形(c)	无附加简并度.

例 判断双点群 C_{3v} 的附加表示 A_4,A_5 和 A_6 的复实.

先写出与 R^2 相应的群元

$$E^2=\bar{E},\ (C_3^2)^2=\bar{C}_3,\ (\bar{E})^2=E,\ (\bar{C}_3)^2=C_3^2,$$
$$(C_3)^2=C_3^2,\ (\bar{C}_3^2)^2=\bar{C}_3,\ \sigma_v^2=\bar{E},\ (\bar{\sigma}_v)^2=\bar{E},$$
$$(\sigma_v')^2=\bar{E},\ (\bar{\sigma}_v')^2=\bar{E},\ \sigma_v''^2=\bar{E},\ (\bar{\sigma}_v'')^2=\bar{E}.$$

因此，利用双群的特征标表可得到

对 A_4: $\sum\limits_R \chi^\lambda(R^2)=2+4-6=0$，属情况 (b)；

对 A_5: $\sum\limits_R \chi^\lambda(R^2)=2+4-6=0$，属情况 (b)；

对 A_6: $\sum\limits_R \chi^\lambda(R^2)=4-4-12=-12$，属情况 (c)。

无论在奇电子系与偶电子系的情形，A_4 与 A_5 都是复表示。由于这两个不可约表示是一维的，而且特征标互为复共轭，可见 A_4 和 A_5 就是两个不等价的、互为复共轭的不可约表示。计入时间反演后这两个不可约表示对应于相同的能量。

第三章习题

1. 计算表 3.6-1 中所列出的矢量耦合系数。

2. 证明式(3.6-8)。

3. 如 $l=2$，$s=\frac{1}{2}$，试写出波函数 $\psi_{5/2,5/2}$。

4. 证明 $A^{0ll}_{0m-m}=(-1)^{l-m}/(2l+1)^{1/2}$。

5. 证明式 (3.2-10b) 中的矩阵元 R_{ij} 满足正交关系

$$\sum_i R_{ij}R_{ik}=\delta_{jk}.$$

6. 试由不可约张量算符 $\hat{T}^2_M$ 与 $\hat{T}^1_N$ 的乘积组成不可约张量算符。

7. 已知$F_{ij}(i,j=1,2,3)$为二级张量算符，试证：

(i) $T=F_{11}+F_{22}+F_{33}$ 在转动操作作用下不变。

(ii) $(F_{23}-F_{32})$，$(F_{31}-F_{13})$ 与 $(F_{12}-F_{21})$ 在转动操作作用下按 $D^{(1)}$ 变换。

8. 如 F_{ij} 为对称的二级张量(即 $F_{ij}=F_{ji}$)，且对角元之和为零，试证 F_{ij} 在转动操作作用下按 $D^{(2)}$ 变换。

9. 如将式(3.10-2)中的耦合系数 $R_{j_{23},j_{12}}$ 作为矩阵元，试证该矩阵为一方阵，即行数与列数相等.

10. 试证表示 $D(R)$ 与 $D^*(R)$ 具有相同的可约性.

11. 计及自旋-轨道耦合，试求一 d 电子置于对称性为 C_{3v} 的势场中 $J=5/2$ 的能级如何分裂?

参 考 文 献

[1] V. Heine, Group Theory in Quantum Mechanics, Pergamon Press, 1960.

[2] M. Tinkham, Group Theory and Quantum Mechanics, McGraw-Hill, New York, 1964.

[3] R. S. Knox and A. Gold, Symmetry in the Solid State, W. A. Benjamin, Inc., 1964.

[4] M. Hamermesh, Group Theory and its Application to Physical Problems, Addison-Wesley, Massachusetts, 1962.

[5] H. Weyl, The Theory of Group and Quantum Mechanis, Princeton University Press, Princeton, 1931.

[6] 克累布施-郭尔丹系数表，中国科学院原子能研究所编，科学出版社，1964.

第四章　群论在有关原子结构问题中的应用

本章将把前几章的结果应用于原子系统．主要是用群论处理对称性，结合采用微扰方法来计算原子和离子的能级．具体包括离子能级在晶体场中的分裂，电子的静电相互作用，自旋轨道耦合对原子能级的影响，外磁场与原子磁矩的相互作用，以及计入核磁矩的超精细结构．

§ 4.1　顺磁晶体中的晶体场

当过渡族金属或稀土金属离子与其他离子组成结晶的盐类时，金属离子被其它离子以及水的分子所包围；这些离子与水分子的排列往往具有一定的对称性．作为一级近似，可以把这些离子与水分子对于金属离子的作用，看成是一种以晶体场著称的静电势．计入这个晶体场以及自旋轨道耦合的相互作用，将使离子的基态能级分裂，利用顺磁共振可以研究这些能级的距离．在第二章（§ 2.9）中我们已曾定性地讨论过能级分裂，本节将利用一些上章所介绍的分析方法来作定量的讨论．为此，必须首先写出势场的表示式，然后根据所考虑的离子的基态波函数，用微扰的方法计算出分裂能级的位置．本节将考虑晶体场对能级的影响．我们先对晶体场进行一下描述．

在任何晶体环境，可以把由于电荷密度分布 $\rho(\boldsymbol{r}')$ 在 $\boldsymbol{r}$ 点所产生的静电势写成*

$$V_c(\boldsymbol{r}) = \sum_{l,m} \frac{4\pi}{2l+1} Y_l^m(\boldsymbol{r}) \int \rho(\boldsymbol{r}') \frac{r_<^l}{r_>^{l+1}} \cdot Y_l^{m*}(\boldsymbol{r}') d\tau'.$$

如 $r' > r$，则 $r_< = r$，$r_> = r'$；如 $r' < r$，则 $r_< = r'$，$r_> = \boldsymbol{r}$.

---

* 在讨论晶体场有关的问题时，习惯上将球谐函数的磁量子数 m 写作上角标．

设 $r < r'$，即离子位于晶体中的一个"空腔"内，显然可将上式写成

$$V_c(\boldsymbol{r}) = \sum_{l,m} \frac{4\pi}{2l+1} r^l Y_l^m(\boldsymbol{r}) \int \frac{\rho(\boldsymbol{r}')}{(r')^{l+1}} Y_l^{m*}(\boldsymbol{r}') d\tau'$$

$$= \sum_{l,m} A_l^m r^l Y_l^m(\boldsymbol{r}), \qquad (4.1\text{-}1)$$

$V_c(\boldsymbol{r})$ 满足拉普拉斯方程．式(4.1-1)是晶体场中常用的方程，系数可以通过实验和理论的比较来确定．如果晶体场属于某个点群 G，则 $V_c(\boldsymbol{r})$ 在点群的作用下应不变，即 $V_c(\boldsymbol{r})$ 应根据该群的不可约表示 Γ_1 来变换．由于球谐函数 $Y_l^m(\boldsymbol{r})$ 依完全转动群 $D^l(\alpha, \beta, \gamma)$ 变换，首先将 D^l 写成 G 的不可约表示的和，并在式(4.1-1)的求和中只保留简约时包含有 Γ_1 的 l 值，然后由 $V_c(\boldsymbol{r})$ 在群 G 的操作下保持不变的条件来决定 m 的值，下面举例说明．

例　在对称性为 O_h 的晶体场中 V_c 的表示式．

根据表 2.9-3 中 D^l 按 O_h 群的简约，可以看出只有 $l=0$，$l=4$，$l=6\cdots$ 的 D^l 简约和中包含 Γ_1．由于 $l=0$ 是个球面对称的常数势，只是对一些能级的数值上给予一个移动，并不是我们感兴趣的分裂．这种移动可以通过原点的选择来消除，因此只保留 $l=4$，$l=6$ 的项，l 值更高的项往往不必考虑．下面以 $l=4$ 为例来说明．设

$$V_c = r^4 \sum_{m=-4}^{4} a_4^m Y_4^m(\boldsymbol{r}), \qquad (4.1\text{-}2)$$

将 Y_l^m 表示成表 4.1-1 中的形式．

表 4.1-1　在直角坐标中归一化的球谐函数（$l \leqslant 4$）

Y_0^0	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$		
Y_1^{-1}	$\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\ \frac{x-iy}{r}$	$Y_1^0 =$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\ \frac{z}{r}$
Y_1^1	$-\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\ \frac{x+iy}{r}$		

续表 4.1-1

$$Y_2^{-2}\sqrt{\frac{5}{4\pi}}\sqrt{\frac{3}{8}}\frac{(x-iy)^2}{r^2}\qquad Y_2^1=-\sqrt{\frac{5}{4\pi}}\sqrt{\frac{3}{2}}\frac{z(x+iy)}{r^2}$$

$$Y_2^{-1}\sqrt{\frac{5}{4\pi}}\sqrt{\frac{3}{2}}\frac{z(x-iy)}{r^2}\qquad Y_2^2=\sqrt{\frac{5}{4\pi}}\sqrt{\frac{3}{8}}\frac{(x+iy)^2}{r^2}$$

$$Y_2^0\sqrt{\frac{5}{4\pi}}\sqrt{\frac{1}{4}}\frac{3z^2-r^2}{r^2}$$

$$Y_3^{-3}=\sqrt{\frac{1}{4\pi}}\sqrt{\frac{5}{16}}\frac{(x-iy)^3}{r^3}\qquad Y_3^2=\sqrt{\frac{7}{4\pi}}\sqrt{\frac{15}{8}}\frac{z(x+iy)^2}{r^3}$$

$$Y_3^{-2}=\sqrt{\frac{7}{4\pi}}\sqrt{\frac{15}{8}}\frac{z(x-iy)^2}{r^3}\qquad Y_3^3=-\sqrt{\frac{7}{4\pi}}\sqrt{\frac{5}{16}}\frac{(x+iy)^3}{r^3}$$

$$Y_3^{-1}=\sqrt{\frac{7}{4\pi}}\sqrt{\frac{3}{16}}\frac{(x-iy)(5z^2-r^2)}{r^3}$$

$$Y_3^0=\sqrt{\frac{7}{4\pi}}\sqrt{\frac{1}{4}}\frac{z(5z^2-3r^2)}{r^3}$$

$$Y_3^1=-\sqrt{\frac{7}{4\pi}}\sqrt{\frac{3}{16}}\frac{(x+iy)(5z^2-r^2)}{r^3}$$

$$Y_4^{-4}=\sqrt{\frac{9}{4\pi}}\sqrt{\frac{35}{128}}\frac{(x-iy)^4}{r^4}$$

$$Y_4^{-3}=\sqrt{\frac{9}{4\pi}}\sqrt{\frac{35}{16}}\frac{z(x-iy)^3}{r^4}$$

$$Y_4^{-2}=\sqrt{\frac{9}{4\pi}}\sqrt{\frac{5}{32}}\frac{(x-iy)^2}{r^4}(7z^2-r^2)$$

$$Y_4^{-1}=\sqrt{\frac{9}{4\pi}}\sqrt{\frac{5}{16}}\frac{(x-iy)}{r^4}(7z^3-3zr^2)$$

$$Y_4^0=\sqrt{\frac{9}{4\pi}}\sqrt{\frac{1}{64}}\frac{35z^4-30z^2r^2+3r^4}{r^4}$$

$$Y_4^1=-\sqrt{\frac{9}{4\pi}}\sqrt{\frac{5}{16}}\frac{(x+iy)}{r^4}(7z^3-3zr^2)$$

$$Y_4^2=\sqrt{\frac{9}{4\pi}}\sqrt{\frac{5}{32}}\frac{(x+iy)^2}{r^4}(7z^2-r^2)$$

$$Y_4^3=-\sqrt{\frac{9}{4\pi}}\sqrt{\frac{35}{16}}\frac{z(x+iy)^3}{r^4}$$

$$Y_4^4=\sqrt{\frac{9}{4\pi}}\sqrt{\frac{35}{128}}\frac{(x+iy)^4}{r^4}$$

如 $R\in G$，因 V_c 依 Γ_1 变换，应有

$$\hat{P}_R[V_c(\boldsymbol{r})]=V_c(R^{-1}\boldsymbol{r})=V_c(\boldsymbol{r}). \qquad (4.1\text{-}3)$$

取 R 为 § 1.12 中的 δ_{4z}，则由表 4.1-1 可得

$$\hat{P}_R\begin{pmatrix}Y_4^4\\Y_4^3\\Y_4^2\\Y_4^1\\Y_4^0\\Y_4^{-1}\\Y_4^{-2}\\Y_4^{-3}\\Y_4^{-4}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}Y_4^4\\iY_4^3\\-Y_4^2\\-iY_4^1\\Y_4^0\\iY_4^{-1}\\-Y_4^{-2}\\-iY_4^{-3}\\Y_4^{-4}\end{pmatrix}.$$

因此要满足式(4.1-3)只能保留 Y_4^4、Y_4^0 及 Y_4^{-4} 的项，即

$$V_c=r^4[a_4^0Y_4^0+a_4^4Y_4^4+a_4^{-4}Y_4^{-4}].$$

然后，再用和操作 ρ_{xy} 相对应的算符作用得

$$\hat{P}_R\begin{pmatrix}Y_4^4\\Y_4^0\\Y_4^{-4}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}Y_4^{-4}\\Y_4^0\\Y_4^4\end{pmatrix},$$

因此可将 V_c 写成

$$V_c=r^4[a_4^0Y_4^0+a_4^4(Y_4^4+Y_4^{-4})].$$

略去归一化常数，可将上式改写为

$$V_c=r^4[Y_4^0+a(Y_4^4+Y_4^{-4})].$$

将表 4.1-1 所示的 Y_4^0, Y_4^4 和 Y_4^{-4} 的表达式代入上式，再用和操作 δ_{3xyz} 相对应的算符作用，由

$$\hat{P}_RV_c=V_c$$

得

$$35z^4-30z^2r^2+a(2x^4-12x^2y^2+2y^4)\sqrt{\frac{35}{2}}$$

$$=35x^4-30x^2r^2+a(2y^4-12z^2x^2+2z^4)\sqrt{\frac{35}{2}}$$

$$a=\left(\frac{5}{14}\right)^{\frac{1}{2}},$$

即略去归一化常数，可将 V_c 写成

$$V_c=r^4\left[Y_4^0+\sqrt{\frac{5}{14}}\left(Y_4^4+Y_4^{-4}\right)\right]. \tag{4.1-4}$$

又，如在对称性为 C_{3h} 的晶体场中，可将 V_c 写成

$$V_c=\sum_{lm}A_l^m r^l Y_l^m(\boldsymbol{r}).$$

设 C_{3h} 的三度轴沿 z 方向，用 C_3 相应的算符 $\hat{P}_R$ 作用上式，注意到

$$\hat{P}_R Y_l^m(\boldsymbol{r})=e^{-i\frac{2\pi}{3}m\phi}\,Y_l^m(\boldsymbol{r})$$

可知，除非 $m=0,\ \pm 3,\ \pm 6\cdots$，否则

$$A_l^m=0.$$

再以水平镜面 σ_{xy} 相应的算符作用于 V_c，可知 V_c 中只能保留 z 的偶次项，即要求

$$l-m=\text{偶数}.$$

后面将要看到，如果我们讨论组态为 $4f$ 的离子在有 C_{3h} 对称性的晶体场中所受的影响，则要计算如下类型的积分：

$$\int\phi_{4f}^{*}r^l Y_l^m\phi_{4f}dc,$$

其中 ϕ_{4f} 代表电子的 4f 轨道. 由于 ϕ_{4f} 在转动操作作用下按 D^3 变换，而 Y_l^m 则按 D^l 变换，因此除非

$$D^l\otimes D^3=\Sigma D^j,$$

$$|l-3|\leqslant j\leqslant l+3$$

中包括 $j=3$ 的分量，否则积分为零，这里累加代表直接和. 可见积分异于零要求

$$l\leqslant 6.$$

进一步考虑被积函数在空间反演操作下的变换性质，则要求 l 必为偶数. 因此，当讨论 $4f$ 组态的离子在晶体场 C_{3h} 作用下的能级分裂的问题时，可将晶体场 V_c 写成

$$V_c = b_0^0 + b_2^0(3z^2 - r^2) + b_4^0(35z^4 - 30z^2r^2 + 3r^4)$$
$$+ b_6^0(231z^6 - 315z^4r^2 + 105z^2r^4 - 5r^6)$$
$$+ b_6^6(x^6 - 15x^4y^2 + 15x^2y^4 - y^6), \qquad (4.1\text{-}5)$$

其中将一些归一化常数并入了系数 b_l^m 内. 对于立方场,如计入 $l = 6$ 的项,可将 V_c 写成

$$V_c = C_4\left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4\right)$$
$$+ D_6\left\{(x^6 + y^6 + z^6) + \frac{15}{4}\right.$$
$$\times (x^4y^2 + x^2y^4 + x^2z^4 + x^4z^2 + y^2z^4 + y^4z^2)$$
$$\left. - \frac{15}{14} z^6\right\}. \qquad (4.1\text{-}6)$$

§4.2 晶体微扰势矩阵元的计算

许多原子的自由离子态往往具有封闭壳层的电子组态，例如钠离子 Na^+ 就具有类似于氖的 $1s^22s^22p^6$ 电子组态，因而离子基态是逆磁性的非简并的 ^1s 态. 但对过渡族元素和稀土族元素而言,由于 3d, 4d, 5d, 4f 和 5f 等内壳层不满，其自由离子态就是顺磁性的简并态. 当这两类离子处于晶体中时,如本节开头所述，在晶体场的作用下，离子基态能级将产生分裂. 一般可以用一级微扰理论来计算这种分裂，即计算晶体场在非微扰基态波函数间的对角矩阵元. 对过渡族元素而言,由于自旋-轨道相互作用对能级的影响小于晶体场的作用,而后者又比不同 LS 态之间的能量间隔小,因此仍可将 LS 看作好的量子数. 换言之,可取 $|LSM_LM_S\rangle$ 作表象基矢,其中 L, S, M_L, M_S 分别代表总角量子数，总自旋量子数以及总轨道角动量、总自旋角动量在 z 方向投影的量子数.在这种情形,需要计算的是矩阵元

$$\Delta E = \langle LSM_LM_S|V_c|LSM_LM_S\rangle.$$

由于晶体场 V_c 对自旋函数并无作用,上式可化为

$$\Delta E = \langle LM_L | V_c | LM_L \rangle. \tag{4.2-1a}$$

对稀土族元素而言，由于这类元素原子量较大，自旋-轨道相互作用比较强，其对能级的修正一般要比晶体场的影响大得多. 在这种情形，总角动量及其投影的量子数 J, M_J 是好量子数，即我们应选择总轨道角动量和自旋角动量的耦合表象，取能量最低的 $|JM_J\rangle$ 态作为离子的基态零级波函数，从而计算矩阵元

$$\Delta E = \langle JM_J | V_c | JM_J \rangle. \tag{4.2-1b}$$

以上两种情形，就矩阵元的计算而言，其实并无原则上的差别. 由上节我们看到，$V_c(\boldsymbol{r})$对角度的依赖关系可展成球谐函数，而角量子数为 l 的球谐函数在转动操作作用下的变换性质与 l 级不可约张量算符相同. 因此，为了计算式(4.2-1)所示的矩阵元，我们可以应用 Wigner-Eckart 定理. 首先一般地设 $\hat{T}^L_M$ 和 $\hat{G}^L_M$ 分别是不同的 L 级不可约张量算符的某个分量. 根据 Wigner-Eckart 定理，

$$\langle j_1 m_1 | \hat{T}^L_M | j_2 m_2 \rangle = A^{j_1\ L\ j_2}_{m_1\ M\ m_2} \langle j_1 \| \hat{T}^L \| j_2 \rangle,$$

$$\langle j_1 m_1 | \hat{G}^L_M | j_2 m_2 \rangle = A^{j_1 L j_2}_{m_1 M m_2} \langle j_1 \| \hat{G}^L \| j_2 \rangle,$$

$$\langle j_1 m_1 | \hat{T}^L_M | j_2 m_2 \rangle = \langle j_1 m_1 | \hat{G}^L_M | j_2 m_2 \rangle \frac{\langle j_1 \| \hat{T}^L \| j_2 \rangle}{\langle j_1 \| \hat{G}^L \| j_2 \rangle}.$$

如令

$$\alpha = \frac{\langle j_1 \| \hat{T}^L \| j_2 \rangle}{\langle j_1 \| \hat{G}^L \| j_2 \rangle},$$

则得

$$\langle j_1 m_1 | \hat{T}^L_M | j_2 m_2 \rangle = \alpha \langle j_1 m_1 | \hat{G}^L_M | j_2 m_2 \rangle,$$

这里字母 j 代表任何角动量量子数. 上式表明，具有相同变换性质的不可约张量算符 $\hat{T}^L$ 与 $\hat{G}^L$ 的矩阵元成比例. 如果 $\hat{G}^L$ 的矩阵元容易计算，上式就给出了一种计算 $\hat{T}^L$ 矩阵元的方法. 我们称 $\hat{G}^L$ 为 $\hat{T}^L$ 的等价算符. 显然，等价算符的概念是 Wigner-Eckart 定理的直接结果.

很容易证明，所有的矢量算符都是等价的. 设 $\hat{\boldsymbol{A}}$ 和 $\hat{\boldsymbol{B}}$ 是任意两个矢量算符，根据 § 3.8，它们的分量可以各自组合成一级不

可约张量算符，设为 $\hat{T}^1_M$ 和 $\hat{G}^1_M$:

$$\hat{T}^1_0 = \hat{A}_z, \quad \hat{T}^1_{\pm 1} = \mp\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{A}_x \pm i\hat{A}_y);$$

$$\hat{G}^1_0 = \hat{B}_z, \quad \hat{G}^1_{\pm 1} = \mp\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{B}_x \pm i\hat{B}_y).$$

反之，矢量算符的分量也可用一级不可约张量算符的线性组合表出：

$$\hat{A}_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{T}^1_{-1} - \hat{T}^1_1), \quad \hat{A}_y = \frac{i}{\sqrt{2}}(\hat{T}^1_{-1} + \hat{T}^1_1), \quad \hat{A}_z = \hat{T}^1_0;$$

$$\hat{B}_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{G}^1_{-1} - \hat{G}^1_1), \quad \hat{B}_y = \frac{i}{\sqrt{2}}(\hat{G}^1_{-1} + \hat{G}^1_1), \hat{B}_z = \hat{G}^1_0.$$

由于在转动操作作用下，按式(3.8-9) T^1_M 与 G^1_M 有完全相同的变换性质，根据 Wigner-Eckart 定理，当然是彼此等价的．因此 $\hat{\boldsymbol{A}}$ 和 $\hat{\boldsymbol{B}}$ 也必相互等价，可以建立起 $\hat{\boldsymbol{A}} \to \alpha\hat{\boldsymbol{B}}$ 的等价关系，α 则为相应的比例系数．上面的讨论说明，矢量算符作为一级张量算符，其分量可以写成一级不可约张量算符分量的线性组合．一般而言，L 级张量算符的分量也可写成 L 级不可约张量算符分量的线性组合，因此不同的同级张量算符之间也可建立起一定的等价关系．

对于晶体场对顺磁离子基态能级的微扰问题，由于晶体场展式中的每一项都是球谐函数和 r^l 的乘积，而球谐函数又均可写成 $\frac{x}{r}$，$\frac{y}{r}$ 及 $\frac{z}{r}$ 等的乘积及乘幂的组合．它们都可看成某一张量算符的分量，因此为了计算晶体场对离子基态能级的分裂，我们希望找到 x，y，z 及其乘幂的等价算符．由于基矢为角动量算符的本征函数，倘如能将角动量算符选作等价算符，无疑将会给我们带来莫大的方便．

实际上，位置矢量 $\boldsymbol{r}$ 和角动量算符 $\boldsymbol{J}$(或 $\boldsymbol{L}$，以下统一以 $\boldsymbol{J}$ 作代表)都是矢量算符，$\boldsymbol{r}$ 和 $\boldsymbol{J}$ 的分量都可按 §3.8 所述，以相似的形式构成一级不可约张量算符，因此 $(x \pm iy)$，z 以及它们的幂，可直接用 $J_\pm$，J_z 及其幂作等价算符．例如，$(x + iy)^2$ 的等价算符就是 J_+^2，但对其他情形，则必须计及角动量分量的对易性质才能

找到正确的等价算符. 下面我们以立方晶体场为例，来说明如何在量子数 J（或 l）为常数的前提下，将晶体场表示为等价算符. 具体考虑 $l=4$ 的项，即取

$$V_c = r^4\left[Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}}(Y_4^{-4} + Y_4^4)\right].$$

由于

$$Y_4^4 = \sqrt{\frac{9}{4\pi}}\sqrt{\frac{35}{128}}\frac{(x+iy)^4}{r^4},$$

$$Y_4^{-4} = \sqrt{\frac{9}{4\pi}}\sqrt{\frac{35}{128}}\frac{(x-iy)^4}{r^4},$$

$$Y_4^0 = \sqrt{\frac{9}{4\pi}}\sqrt{\frac{1}{64}}\frac{35z^4 - 30z^2r^2 + 3r^4}{r^4},$$

和 Y_4^4 中的 $(x+iy)^4$ 等价的算符是 $(J_x+iJ_y)^4$，和 $(x-iy)^4$ 等价的算符是 $(J_x-iJ_y)^4$. 对于 Y_4^0，情况比较复杂，必须使用角动量的对易关系*

$$\left.\begin{aligned} J_xJ_y - J_yJ_x &= iJ_z, \\ J_yJ_z - J_zJ_y &= iJ_x, \\ J_zJ_x - J_xJ_z &= iJ_y. \end{aligned}\right\}$$

下面我们对 Y_4^0 中的各项分别进行讨论：

(a) $z^4 \to J_z^4$.

(b) $r^2z^2 = x^2z^2 + y^2z^2 + z^4$. 对于 x^2z^2 我们必须先写出它们的六种排列方式：

$$x^2z^2 = \frac{1}{6}(x^2z^2 + z^2x^2 + xzxz + xzzx + zxzx + zxxz).$$

相应的角动量算符为

$$x^2z^2 \to \frac{1}{6}[J_x^2J_z^2 + J_z^2J_x^2 + J_xJ_zJ_xJ_z + J_xJ_zJ_zJ_x + J_zJ_xJ_zJ_x + J_zJ_xJ_xJ_z], \tag{4.2-2}$$

* 为简单起见，这里将 J_x, J_y, J_z 等均看作无量纲的算符，即为通常的角动量算符用 $\hbar$ 去除.

这里箭号"→"应理解成"所对应的等价算符为".利用对易关系得

$$J_xJ_zJ_xJ_z = J_x(iJ_y + J_xJ_z)J_z = iJ_xJ_yJ_z + J_x^2J_z^2,$$

$$\begin{aligned} J_xJ_zJ_zJ_x &= J_xJ_z(iJ_y + J_xJ_z) = iJ_xJ_zJ_y + J_xJ_zJ_xJ_z \\ &= iJ_xJ_zJ_y + iJ_xJ_yJ_z + J_x^2J_z^2 \\ &= iJ_x(J_yJ_z - iJ_x) + iJ_xJ_yJ_z + J_x^2J_z^2 \\ &= 2iJ_xJ_yJ_z + J_x^2 + J_x^2J_z^2, \end{aligned} \tag{4.2-3}$$

$$\begin{aligned} J_zJ_xJ_zJ_x &= J_z(J_zJ_x - iJ_y)J_x = J_z^2J_x^2 - iJ_zJ_yJ_x \\ &= J_z^2J_x^2 - iJ_z(J_xJ_y - iJ_z) \\ &= J_z^2J_x^2 - i[(J_xJ_z + iJ_y)J_y - iJ_z^2] \\ &= J_z^2J_x^2 - i[J_x(J_yJ_z - iJ_x) + iJ_y^2 - iJ_z^2] \\ &= J_z^2J_x^2 - iJ_xJ_yJ_z - J_x^2 + J_y^2 - J_z^2, \end{aligned} \tag{4.2-4}$$

$$\begin{aligned} J_zJ_xJ_xJ_z &= J_zJ_x(J_zJ_x - iJ_y) \\ &= J_z^2J_x^2 - iJ_xJ_yJ_z - J_x^2 + J_y^2 - J_z^2 \\ &\quad - i(iJ_y + J_xJ_z)J_y = J_z^2J_x^2 - iJ_xJ_yJ_z \\ &\quad - J_x^2 + J_y^2 - J_z^2 + J_y^2 - iJ_x(J_yJ_z - iJ_x) \\ &= J_z^2J_x^2 - 2iJ_xJ_yJ_z - 2J_x^2 + 2J_y^2 - J_z^2. \end{aligned} \tag{4.2-5}$$

将以上各式相加,得

$$x^2z^2 \to \frac{1}{6}(3J_z^2J_x^2 + 3J_x^2J_z^2 - 2J_x^2 + 3J_y^2 - 2J_z^2). \tag{4.2-6a}$$

同理

$$y^2z^2 \to \frac{1}{6}(3J_y^2J_z^2 + 3J_z^2J_y^2 + 3J_x^2 - 2J_y^2 - 2J_z^2), \tag{4.2-6b}$$

$$\begin{aligned} r^2z^2 \to & \frac{1}{6}[6J_z^4 + 3(J^2 - J_z^2)J_z^2 + 3J_z^2(J^2 - J_z^2) \\ & + J_x^2 + J_y^2 - 4J_z^2] \\ = & \frac{1}{6}[6J(J+1)J_z^2 + J(J+1) - 5J_z^2]. \end{aligned} \tag{4.2-6c}$$

(c)

$$\begin{aligned} r^4 &= (x^2 + y^2 + z^2)(x^2 + y^2 + z^2) \\ &= x^4 + y^4 + z^4 + 2(x^2y^2 + y^2z^2 + z^2x^2). \end{aligned} \tag{4.2-7}$$

和(b)中的证明相似，并考虑到我们的目的是要计算等价算符在 J, M_J 表象中的矩阵元，可以得到

$$x^2y^2 \to \frac{1}{6}[3J_x^2J_y^2 + 3J_y^2J_x^2 - 2J(J+1) + 5J_z^2]. \qquad (4.2\text{-}8)$$

利用式(4.2-8)、(4.2-6a)和(4.2-6b)，可以得到

$$\begin{aligned} r^4 \to & \frac{2}{6}[3J_x^2J_y^2 + 3J_y^2J_x^2 + 3J_x^2J_z^2 \\ & + 3J_z^2J_x^2 + 3J_z^2J_y^2 + 3J_y^2J_z^2] + J_x^4 + J_y^4 + J_z^4 \\ & + \frac{2}{6}[-2J(J+1) + 5(J_x^2 + J_y^2 + J_z^2)] \\ \to & \left[J^2(J+1)^2 - \frac{1}{3}J(J+1)\right]. \end{aligned} \qquad (4.2\text{-}9)$$

因此，与 $35z^4 - 30z^2r^2 + 3r^4$ 相对应的等价算符为

$$\begin{aligned} & 35J_z^4 - [30J(J+1) - 25]J_z^2 \\ & \quad - [J(J+1) + 3J^2(J+1)^2]. \end{aligned} \qquad (4.2\text{-}10)$$

由于坐标和角动量量纲是不同的，因此如果要形式上写成等式，就要写出比例常数，下面举例来说明.

例 $Ce(C_2H_5SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ 盐中 Ce^{+++} 离子基态能级的分裂.

这个盐类的结晶具有 C_{3h} 对称，Ce 属稀土元素，Ce^{+++} 不满的电子壳层只包含一个 4f 电子，能量最低的组态只有一项 ^2F. 在自由离子态时，由于自旋轨道耦合这个能级分裂成 $J=\frac{5}{2}$ 与 $J=\frac{7}{2}$ 的态. 根据固体物理中曾介绍的 Hund 定则，$J=\frac{5}{2}$ 能量最低. 这两个能级相距为 2000 cm^{-1}，而由晶体场产生的分裂约为 200 cm^{-1}，可见晶体场的影响远比自旋-轨道相互作用弱，因此可以用 V_c 作为微扰在总角动量表象中计算能级的分裂. 当然，严格说来，必须将所有的 14 个态 $\Big(J=\frac{5}{2}$, $J_z=\pm\frac{5}{2}$, $J_z=\pm\frac{3}{2}$, $J_z=\pm\frac{1}{2}$; 和 $J=\frac{7}{2}$, $J_z=\pm\frac{7}{2}$, $J_z=\pm\frac{5}{2}$, $J_z=\pm$

$\frac{3}{2}$, $J_z=\pm\frac{1}{2}\Big)$ 组成线性组合,同时计入 V_c 和自旋轨道耦合,然后求解薛定谔方程. 但是,这种计算过于繁复,这里我们用微扰理论来计算. 由式(4.1-5)有

$$V_c=b_0^0+b_2^0(3z^2-r^2)+b_4^0(35z^4-30r^2z^2+3r^4)$$
$$+b_6^0(231z^6-315r^2z^4+105r^4z^2-5r^6)$$
$$+b_6^6(x^6-15x^4y^2+15y^4x^2-y^6).$$

b_0^0 是个常数项,其作用是使每个能级有等量的移动,故予略去. 由于我们感兴趣的矩阵元具有形式

$$\left\langle\frac{5}{2},\ M_J|V_c|\frac{5}{2},M_J\right\rangle,$$

如果 V_c 中有 Y_6^m 的项,则 $Y_6^m\psi_{\frac{5}{2},J_zMJ}$ 应根据

$$D^6\otimes D^{5/2}=D^{17/2}\oplus D^{15/2}\oplus D^{13/2}\oplus D^{11/2}\oplus D^{9/2}\oplus D^{7/2}$$

变换. 在上述简约中并不包含 $D^{5/2}$, 因此 V_c 中 b_6^0 和 b_6^6 两项的贡献为零,因此只需要考虑

$$V_c=b_2^0(3z^2-r^2)+b_4^0(35z^4-30r^2z^2+3r^4)$$

的贡献.

$3z^2-r^2$ 的等价算符是 $3J_z^2-J^2$, 如将等价算符间的比例系数用 α 表示,则可得

$$\left\langle\frac{5}{2},\ M_J|3z^2-r^2|\ \frac{5}{2},\ M_J\right\rangle$$
$$=\left\langle\frac{5}{2},M_J|\alpha(3J_z^2-J^2)|\ \frac{5}{2},\ M_J\right\rangle$$
$$=\left\langle\frac{5}{2},\ M_J|\alpha[3J_z^2-J(J+1)]|\ \frac{5}{2},\ M_J\right\rangle.$$

如 $M_J=\pm\frac{1}{2}$, $\left\langle\frac{5}{2},\ \pm\frac{1}{2}\middle|\alpha\left(3J_z^2-\frac{35}{4}\right)\middle|\frac{5}{2},\ \pm\frac{1}{2}\right\rangle=-8\alpha$,

$M_J=\pm\frac{3}{2}$, $\left\langle\frac{5}{2},\ \pm\frac{3}{2}\middle|\alpha\left(3J_z^2-\frac{35}{4}\right)\middle|\frac{5}{2},\ \pm\frac{3}{2}\right\rangle=-2\alpha$,

$M_J=\pm\frac{5}{2}$, $\left\langle\frac{5}{2},\ \pm\frac{5}{2}\middle|\alpha\left(3J_z^2-\frac{35}{4}\right)\middle|\frac{5}{2},\ \pm\frac{5}{2}\right\rangle=10\alpha$.

下一步还要计算 α. 我们考虑 $J=\frac{5}{2}$, $M_J=\frac{5}{2}$ 的态. 由于 ^2F 项对应 $L=3, S=\frac{1}{2}$, 可将波函数 $\left|\frac{5}{2}, \frac{5}{2}\right\rangle=\psi_{\frac{5}{2},\frac{5}{2}}$ 通过矢耦系数表示为

$$\psi_{\frac{5}{2}\frac{5}{2}}=A^{\frac{5}{2}\ 3\frac{1}{2}}_{\frac{5}{2}\ 2\frac{1}{2}}\psi_{32}\chi_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}+A^{\frac{5}{2}\ 3\frac{1}{2}}_{\frac{5}{2}\ 3-\frac{1}{2}}\psi_{33}\chi_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}$$

其中 χ 代表自旋函数.

根据 Clebsch-Gordon 系数的表,可得

$$\psi_{\frac{5}{2}\frac{5}{2}}=\sqrt{\frac{6}{7}}\psi_{33}\chi_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}-\sqrt{\frac{1}{7}}\psi_{32}\chi_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}},$$

$$\left\langle\frac{5}{2}\,\frac{5}{2}\right|3z^2-r^2\left|\frac{5}{2}\,\frac{5}{2}\right\rangle=10\alpha$$

$$=\frac{1}{7}\left\langle 2, \frac{1}{2}\right|3z^2-r^2\left|2, \frac{1}{2}\right\rangle$$

$$+\frac{6}{7}\left\langle 3, -\frac{1}{2}\right|3z^2-r^2\left|3, -\frac{1}{2}\right\rangle.$$

这里我们用简略的符号代表非耦合表象波函数:

$$\left|2, \frac{1}{2}\right\rangle=\psi_{32}\chi_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}},$$

$$\left|3, -\frac{1}{2}\right\rangle=\psi_{33}\chi_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}.$$

在 L, S, L_z, S_z 表象中也用等价算符,并注意到 $L=3$, 则

$$\left\langle 2, \frac{1}{2}\right|3z^2-r^2\left|2, \frac{1}{2}\right\rangle=\left\langle 2, \frac{1}{2}\right|\beta(3L_z^2-L^2)\left|2, \frac{1}{2}\right\rangle$$

$$=\beta(3\cdot 4-3\cdot 4)=0,$$

$$\left\langle 3, -\frac{1}{2}\right|3z^2-r^2\left|3, -\frac{1}{2}\right\rangle$$

$$=\left\langle 3, -\frac{1}{2}\right|\beta(3L_z^2-L^2)\left|3, -\frac{1}{2}\right\rangle$$

$$=\beta(27-12)=15\beta, \tag{4.2-11}$$

$$10\alpha=\frac{6}{7}\times 15\beta, \quad \alpha=\frac{9}{7}\beta.$$

最后必须计算 β.

$$\left|3,-\frac{1}{2}\right\rangle = F_{4f}(r)\sin^3\theta e^{i3\varphi}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix},$$

式中 $\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$ 代表自旋函数 $\chi_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}$. 按定义

$$\left\langle 3,-\frac{1}{2}\left|b_2^0(3z^2-r^2)\right|3,-\frac{1}{2}\right\rangle$$

$$=\frac{b_2^0\int_0^\infty F^2r^4dr\int_0^\pi \sin^6\theta(3\cos^2\theta-1)\sin\theta\cdot d\theta}{\int_0^\infty F^2r^2dr\int_0^\pi \sin^6\theta\sin\theta d\theta}$$

$$=-\frac{2}{3}b_2^0\overline{r^2}, \qquad (4.2\text{-}12)$$

$\overline{r^2}$ 是在 4f 态 r^2 的平均值,由式(4.2-11)及(4.2-12)得

$$15\beta=-\frac{2}{3}b_2^0\overline{r^2},$$

$$\beta=-\frac{2}{45}b_2^0\overline{r^2},$$

$$\alpha=\frac{9}{7}\beta=\frac{9}{7}\left(-\frac{2}{45}\right)b_2^0\overline{r^2}=-\frac{2}{35}b_2^0\overline{r^2}. \qquad (4.2\text{-}13)$$

同理,也可求出 $b_4^0(35z^4-30r^2z^2+3r^4)$ 的贡献,结果列于下表.

表 4.2-1

双　重　态	能　　量
M_J	
$\pm\frac{1}{2}$	$-8\alpha+2\gamma$
$\pm\frac{3}{2}$	$-2\alpha-3\gamma$
$\pm\frac{5}{2}$	$10\alpha+\gamma$

表中的 $\alpha=\left(-\frac{2}{35}\right)b_2^0\overline{r^2}$, $\gamma=\left(\frac{8}{21}\right)b_4^0\overline{r^4}$.

从上面可以看出，在本例中，如略去 b_0^0，则

$$V_c = b_2^0(3z^2 - r^2) + b_4^0(35z^4 - 30r^2z^2 + 3r^4).$$

当计算矩阵元时，如计及比例常数，可将等价算符关系写成

$$b_2^0(3z^2 - r^2) \rightarrow \alpha(3J_z^2 - J^2).$$

通过计算，$\alpha = -\frac{2}{35} b_2^0\overline{r^2}$，因此常把 $3z^2 - r^2$ 与 $3J_z^2 - J^2$ 的等价关系形式上用等式

$$3z^2 - r^2 = \alpha'\overline{r^2}(3J_z^2 - J^2) \qquad (4.2\text{-}14)$$

表示，α' 的值随离子的性质而异. 同理，我们还可类似地写出如下一些常用的等式：

$$35z^4 - 30r^2z^2 + 3r^4 = \beta'\overline{r^4}[35J_z^4 - 30J(J+1)J_z^2 + 25J_z^2 - J(J+1) + 3J^2(J+1)^2]; \qquad (4.2\text{-}15)$$

$$x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4$$

$$= \beta'\overline{r^4}\left[J_x^4 + J_y^4 + J_z^4 - \frac{1}{5}J(J+1)(3J^2 + 3J - 1)\right]$$

$$= \beta'\frac{\overline{r^4}}{20}[35J_z^4 - 30J(J+1)J_z^2 + 25J_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2] + \frac{\beta'\overline{r^4}}{8}[J_+^4 + J_-^4]; \qquad (4.2\text{-}16)$$

$$x^4 - 6x^2y^2 + y^4 = \frac{1}{2}\beta'\overline{r^4}(J_+^4 + J_-^4); \qquad (4.2\text{-}17)$$

$$x^3y - xy^3 = -\frac{i}{8}\beta'\overline{r^4}(J_+^4 - J_-^4); \qquad (4.2\text{-}18)$$

$$z(x^3 - 3xy^2) = \frac{1}{4}\beta'\overline{r^4}[J_z(J_+^3 + J_-^3) + (J_+^3 + J_-^3)J_z]; \qquad (4.2\text{-}19)$$

$$z(y^3 - 3x^2y) = \frac{i}{4}\beta'\overline{r^4}[J_z(J_+^3 - J_-^3) + (J_+^3 - J_-^3)J_z]. \qquad (4.2\text{-}20)$$

§ 4.3 多电子体系的薛定谔方程

对自由原子这一多电子体系，薛定谔方程是多电子的方程，哈密顿量为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V(\boldsymbol{r}_i) + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{r_{ij}}$$

$$= \sum_i \hat{H}_i + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{r_{ij}} = \hat{H}_0 + \hat{H}', \qquad (4.3\text{-}1)$$

$\hat{H}_i = -\dfrac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + V(\boldsymbol{r}_i)$ 是第 i 个电子，在核电荷为 Ze 的原子核势场 $V(\boldsymbol{r}_i) = -\dfrac{Ze^2}{r_i}$ 中运动所具有的哈密顿量．$\hat{H}_0 = \sum_i \hat{H}_i$，式(4.3-1)的最后一项 $\hat{H}' = \dfrac{1}{2}\sum_{i\neq j}\dfrac{e^2}{r_{ij}}$ 是电子之间的库仑相互作用．设 $\phi_{ni}(\boldsymbol{r}_l)$ 是不计电子间相互作用的第 l 个电子在 i 轨道的波函数，$\chi_\alpha(\boldsymbol{\sigma}_l)$ 为第 l 个电子的自旋函数，可将单电子波函数写成

$$\varphi_i(\boldsymbol{l}) = \phi_{ni}(\boldsymbol{r}_l)\chi_\alpha(\boldsymbol{\sigma}_l), \qquad (4.3\text{-}2)$$

$\boldsymbol{l} = (\boldsymbol{r}_l, \boldsymbol{\sigma}_l)$ 代表第 l 个电子的空间和自旋坐标．式(4.3-2)类型的波函数具有下述正交性质：

$$\int \varphi_i^*(\boldsymbol{l})\varphi_j(\boldsymbol{l})d\tau_l = \delta_{ij}$$

$$= \int d\tau_l \phi_{ni}^*(\boldsymbol{r}_l)\phi_{mj}(\boldsymbol{r}_l) \sum_{\sigma_l} \chi_\alpha^*(\boldsymbol{\sigma}_l)\chi_\beta(\boldsymbol{\sigma}_l)$$

$$= \delta_{\alpha\beta}\delta_{n_i, m_j}. \qquad (4.3\text{-}2')$$

令体系的波函数为 Φ，由于电子满足 Fermi-Dirac 统计，可将 Φ 写成

$$\Phi(1, 2\cdots N) = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix} \varphi_1(1)\varphi_1(2)\cdots\varphi_1(N) \\ \varphi_2(1)\varphi_2(2)\cdots\varphi_2(N) \\ \vdots \\ \varphi_N(1)\varphi_N(2)\cdots\varphi_N(N) \end{vmatrix}. \qquad (4.3\text{-}3)$$

上述波函数满足费米子波函数的反对称要求，即交换两个粒子时，波函数将变号．如果有两个电子具有相同的态 $\varphi_i(1)=\varphi_i(2)$，$i=1\cdots N$，则 $\Phi=0$，和泡利原理是相符的．为了求得这一多电子体系的能量，应当计算式(4.3-1)的哈密顿算符 $\hat{H}$ 在行列式波函数式(4.3-3)之间的矩阵元．在这类问题中，往往实际上需要计算如下两种类型的矩阵元，我们分别予以讨论．

(i) $(A|\hat{F}|B)=\int\cdots\int\Phi^*(A)\hat{F}\Phi(B)d\tau_1\cdots d\tau_N$，$\Phi(A)$ 代表行列式波函数，可将其写成反对称的乘积：

$$\Phi(A)=(N!)^{-\frac{1}{2}}\sum_p(-1)^p\hat{p}\varphi(A)\equiv A\{a_1(1)a_2(2)\cdots a_N(N)\},$$

式中 a_i 代表第 i 个轨道与自旋函数，

$$\varphi(A)=a_1(1)a_2(2)\cdots a_N(N)=\Pi a_i(i),$$

$\hat{p}$ 是排列算符，其作用是将 $a_i(j)$ 的足标作 p 次置换，例如 4 阶行列式波函数中有一项为

$$\frac{1}{\sqrt{4!}}(-1)a_3(1)a_1(2)a_4(3)a_2(4)$$

就是由

$$\frac{1}{\sqrt{4!}}a_1(1)a_2(2)a_3(3)a_4(4)$$

作 3 次 ($p=3$) 置换而得．一般，如行列式阶数为 N，则 $\sum_p$ 遍及所有可能的 $N!$ 种不同的置换方式，恰与行列式展开得 $N!$ 项相符．

如算符

$$\hat{F}=\sum_i\hat{f}(i),$$

其中 $\hat{f}(i)$ 代表单电子算符，只作用于第 i 个电子的空间及自旋坐标，则 $\hat{F}$ 在行列式波函数 $\Phi(A)$ 及 $\Phi(B)$ 之间的矩阵元，可表为

$$\langle A|\hat{F}|B\rangle=(N!)^{-1}\sum_i\sum_p\sum_{p'}(-1)^{p+p'}$$
$$\times\int\hat{p}\varphi^*(A)\hat{f}(i)\hat{p}'\varphi(B)d\tau_1\cdots d\tau_N.$$

如 $\hat{p}=\hat{p}_{12}$，这里按定义设 $\hat{p}_{12}a_1(1)=a_2(1)$；$\hat{p}_{12}a_2(2)=a_1(2)$；而

$$\hat{p}_{12}a_i(i)=a_i(i);\ i\neq 1,2.$$

$$\hat{p}\varphi(A)=\hat{p}[a_1(1)a_2(2)a_3(3)\cdots]$$

$$=\hat{p}a_1(1)\hat{p}a_2(2)\hat{p}a_3(3)\cdots=a_2(1)a_1(2)a_3(3)\cdots,$$

即 $\hat{p}$ 只作用在态的指标上，因此上述积分可简化为

$$\langle A|\hat{F}|B\rangle=(N!)^{-1}\sum_i\sum_p\sum_{p'}(-1)^{p+p'}$$

$$\times\int\hat{p}a_1^*(1)\hat{p}'b_1(1)d\tau_1\cdots\int\hat{p}a_i^*(i)\hat{f}_i\hat{p}'b_i(i)d\tau_i$$

$$\times\cdots\int\hat{p}a_N^*(N)\hat{p}'b_N(N)d\tau_N,$$

则由式(4.3-2′)所示的单电子波函数的正交性可知，就上式中包含算符 $\hat{f}(i)$ 的项而言，只有当 $\hat{p}a_k=\hat{p}'b_k$ $(k\neq i)$ 时，该项才可能不为零. 由此我们可以推论，为要使矩阵元 $\langle A|F|B\rangle$ 异于零，在 $\Phi(A)$ 和 $\Phi(B)$ 两个行列式波函数各自包含的 N 个单电子波函数中，至少要有 $(N-1)$ 个是相同的. 换言之，如 $\Phi(A)$ 和 $\Phi(B)$ 中有一对以上的不同的被占有的轨道和自旋函数，则必有

$$\langle A|F|B\rangle=0.$$

如 $\Phi(A)$ 与 $\Phi(B)$ 完全相同，则对角元

$$\langle A|\hat{F}|A\rangle=(N!)^{-1}\sum_i\sum_p\int\hat{p}a_1^*(1)\hat{p}a_1(1)d\tau_1\cdots$$

$$\int\hat{p}a_i^*(i)\hat{f}(i)\hat{p}a_i(i)d\tau_i\cdots\int\hat{p}a_N^*(N)\hat{p}a_N(N)d\tau_N.$$

对于某个足标 i 而言，在 $(N!)$ 个排列算符中有 $(N-1)!$ 个是使其置换到相同足标 k 的，计入单电子函数的正一性，上式简化为：

$$\langle A|F|A\rangle=\sum_i(N!)^{-1}(N-1)!\sum_k\int a_k^*(i)f(i)a_k(i)d\tau_i.$$

由于积分号后面的 i 只标志积分变数，并无重要意义，遂可得

$$\langle A|F|A\rangle=\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\sum_k\int a_k^*(1)\hat{f}(1)a_k(1)d\tau_1$$

$$=\sum_{k=1}^{N}\int a_k^*(1)\hat{f}(1)a_k(1)d\tau_1.$$

将足标 k 改作 i，则得

$$\langle A|\hat{F}|A\rangle=\sum_{i=1}^{N}\langle a_i|\hat{f}|a_i\rangle, \qquad (4.3\text{-}4a)$$

式中

$$\langle a_i|\hat{f}|a_i\rangle=\int a_i^*(1)\hat{f}(1)a_i(1)d\tau_1.$$

(ii) 如 $\hat{G}=\sum\limits_{i>j}\hat{g}(i,j)$ 例如 $\sum\limits_{i>j}\frac{e^2}{r_{ij}}$

$$\langle A|\hat{G}|B\rangle=(N!)^{-1}\sum_{i>j}\sum_{p}\sum_{p'}(-1)^{p+p'}\int pa_1^*(1)p'b_1(1)d\tau_1$$
$$\times\int pa_2^*(2)p'b_2(2)d\tau_2$$
$$\times\cdots\int pa_i^*(i)pa_j^*(j)\hat{g}(i,j)p'b_i(i)p'b_j(j)d\tau_id\tau_j$$
$$\cdots\int Pa_N^*(N)P'b_N(N)d\tau_N.$$

同矩阵元 $\langle A|\hat{F}|B\rangle$ 的讨论类似，只有当 $pa_k=p'b_k$ $(k\neq i,j)$ 时，上式中不含算符 $\hat{g}(i,j)$ 的积分才不为零. 由此可见，在 $\Phi(A)$ 和 $\Phi(B)$ 的各自 N 个单电子自旋轨道函数中至少要有 $(N-2)$ 个完全相同，矩阵元才可能不等于零. 换句话说，在 $\Phi(A)$ 和 $\Phi(B)$ 中如有两对以上的轨道和自旋函数不同，则必有

$$\langle A|\hat{G}|B\rangle=0.$$

同理，可得 $\hat{G}$ 的对角元

$$\langle A|\hat{G}|A\rangle=\sum_{k>l=1}^{N}\left\{\iint a_k^*(1)a_l^*(2)\hat{g}(1,2)a_k(1)a_l(2)d\tau_1d\tau_2\right.$$
$$\left.-\iint a_k^*(1)a_l^*(2)\hat{g}(1,2)a_l(1)a_k(2)d\tau_1d\tau_2.\right. \qquad (4.3\text{-}4b)$$

利用上述结果可由行列式波函数和式(4.3-1)来计算系统的能量. 设 Φ 是归一的，则

$$E=\int\Phi^*\hat{H}\Phi d\tau_1d\tau_2d\tau_3\cdots d\tau_N$$
$$=\int\Phi^*\sum_i\hat{H}_i\Phi d\tau_1d\tau_2\cdots d\tau_N$$
$$+\frac{1}{2}\int\Phi^*\sum_{i,j}{}'\frac{e^2}{r_{ij}}\Phi d\tau_1d\tau_2\cdots d\tau_N, \qquad (4.3\text{-}5)$$

式中累加 $\sum_{i,j}'$ 表示不包括 $i=j$ 的项. 利用式 (4.3-4a) 和(4.3-4b), 得

$$E=\sum_{i=1}^{N}\int\varphi_i^*(1)\hat{H}_i\varphi_i(1)d\tau_1$$
$$+\sum_i\sum_j{}'\left[\iint\varphi_i^*(1)\varphi_j^*(2)\frac{e^2}{r_{12}}\varphi_i(1)\varphi_j(2)d\tau_1d\tau_2\right.$$
$$\left.-\int\varphi_i^*(1)\varphi_j^*(2)\frac{e^2}{r_{12}}\varphi_i(2)\varphi_j(1)d\tau_1d\tau_2\right]. \qquad (4.3\text{-}6)$$

由于 $\hat{H}_i$ 中不含有自旋变量, $\frac{e^2}{r_{12}}$ 也不含有 σ_1 和 σ_2, 则得

$$E=\sum_{i=1}^{N}\int\psi_{ni}^*(\boldsymbol{r}_1)\hat{H}_1\psi_{ni}(\boldsymbol{r}_1)d\tau_1$$
$$+\frac{1}{2}\sum_i\sum_j{}'\int\psi_i^*(\boldsymbol{r}_1)\psi_{mj}^*(\boldsymbol{r}_2)\frac{e^2}{r_{12}}\psi_{ni}(\boldsymbol{r}_1)\psi_{mj}(\boldsymbol{r}_2)d\tau_1d\tau_2$$
$$-\frac{1}{2}\sum_i\sum_{j\ \text{自旋平行}}{}'\int\psi_{ni}^*(\boldsymbol{r}_1)\psi_{mj}^*(\boldsymbol{r}_2) \qquad (4.3\text{-}7)$$

在上式中只保留了轨道坐标, 第一项代表N个独立电子在势场中运动的能量之和,第二项是电荷 $-e|\varphi_i(\boldsymbol{r}_1)|^2$ 与$-e|\varphi_j(\boldsymbol{r}_2)|^2$ 的库仑相互作用能量, 第三项则为由于电子体系服从泡利原理所引入的交换能量,是用反对称波函数的必然结果.

§ 4.4 Russel-Saunder 耦合能量的计算

一般而言, 对原子或离子体系, 如计入自旋-轨道耦合, 在式(4.3-1)的哈密顿量中还应加上一项代表自旋-轨道相互作用. 除去重原子外, 通常这一项的影响要比电子间的库仑相互作用小. 如在极限情况下,自旋-轨道相互作用与静电相互作用相比可以忽略,则称为 Russel-Saunder 耦合情形. 在此极限下, 就角动量耦合而言,个别电子的轨道角动量 $\boldsymbol{l}_i$ 耦合成总轨道角动量 $\boldsymbol{L}$,而个别电

子的自旋角动量 $\boldsymbol{s}_i$ 则耦合成总自旋角动量 $\boldsymbol{S}$. 然后，就能由 $\boldsymbol{L}$, $\boldsymbol{S}$ 决定相应的谱项.

本节我们首先略去自旋-轨道相互作用. 以不计入电子间静电相互作用的简并行列式波函数作为零级近似波函数，采用微扰方法计算 Russel-Saunder 耦合情形的谱项能量，即 $\sum_{j>i}\frac{e^2}{r_{ij}}$ 导致的简并性的分裂. 然后，在此基础上考虑自旋-轨道相互作用，再一次采用微扰理论计算其对原子能级的影响.

为此，首先写出零级近似波函数. 对于满壳层，这个问题比较简单，例如对于 6 个 p 电子的系统，波函数可写成

$$\psi=\frac{1}{\sqrt{6!}}\cdot\begin{vmatrix} p_1(\boldsymbol{r}_1)\alpha(1) & p_1(\boldsymbol{r}_2)\alpha(2) & p_1(\boldsymbol{r}_3)\alpha(3) & p_1(\boldsymbol{r}_4)\alpha(4) & p_1(\boldsymbol{r}_5)\alpha(5) & p_1(\boldsymbol{r}_6)\alpha(6) \\ p_1(\boldsymbol{r}_1)\beta(1) & p_1(\boldsymbol{r}_2)\beta(2) & p_1(\boldsymbol{r}_3)\beta(3) & p_1(\boldsymbol{r}_4)\beta(4) & p_1(\boldsymbol{r}_5)\beta(5) & p_1(\boldsymbol{r}_6)\beta(6) \\ p_0(\boldsymbol{r}_1)\alpha(1) & p_0(\boldsymbol{r}_2)\alpha(2) & p_0(\boldsymbol{r}_3)\alpha(3) & p_0(\boldsymbol{r}_4)\alpha(4) & p_0(\boldsymbol{r}_5)\alpha(5) & p_0(\boldsymbol{r}_6)\alpha(6) \\ p_0(\boldsymbol{r}_1)\beta(1) & p_0(\boldsymbol{r}_2)\beta(2) & p_0(\boldsymbol{r}_3)\beta(3) & p_0(\boldsymbol{r}_4)\beta(4) & p_0(\boldsymbol{r}_5)\beta(5) & p_0(\boldsymbol{r}_6)\beta(6) \\ p_{-1}(\boldsymbol{r}_1)\alpha(1) & p_{-1}(\boldsymbol{r}_2)\alpha(2) & p_{-1}(\boldsymbol{r}_3)\alpha(3) & p_{-1}(\boldsymbol{r}_4)\alpha(4) & p_{-1}(\boldsymbol{r}_5)\alpha(5) & p_{-1}(\boldsymbol{r}_6)\alpha(6) \\ p_{-1}(\boldsymbol{r}_1)\beta(1) & p_{-1}(\boldsymbol{r}_2)\beta(2) & p_{-1}(\boldsymbol{r}_3)\beta(3) & p_{-1}(\boldsymbol{r}_4)\beta(4) & p_{-1}(\boldsymbol{r}_5)\beta(5) & p_{-1}(\boldsymbol{r}_6)\beta(6) \end{vmatrix}. \tag{4.4-1a}$$

常把上述波函数写成下列记号，

$$\psi=(1^+\quad 1^-\quad 0^+\quad 0^-\quad -1^+\quad -1^-), \tag{4.4-1b}$$

式中的 1, 0, -1 代表磁量子数的值. 在此情况下，各轨道只可能有一种被占有的组态；反之，如果有两个不等价的 p 电子，例如 2p3p，每一个 p 电子都可能有 6 种不同的轨道，因此一共有 36 个组态，即零级近似波函数应为 36 个行列式波函数的线性组合. 对于两个等价的 p 电子，例如 $2p^2$，可有 $C_2^6=15$ 种组态，零级近似波函数应为 15 个行列式的线性组合. 显然，这个问题相当复杂，因此下面将介绍如何应用角动量的性质对问题进行简化.

4.4.1 根据角动量简化久期方程

我们知道，根据量子力学，总轨道角动量算符在 z 方向的投影 $\hat{L}_z$ 与式 (4.3-1) 所示的哈密顿算符 $\hat{H}$ 中的 $\hat{H}_0$ 对易. 但是，即使哈

密顿算符中包含电子之间的静电相互作用 $\hat{H}'$，仍然与 $\hat{L}_z$ 对易，其物理意义是，因为对原子体系而言电子之间的相互作用是内力，不可能改变体系的角动量. 因此得

$$\hat{L}_z\hat{H} - \hat{H}\hat{L}_z = 0. \tag{4.4-2}$$

另一方面，由于在不计自旋-轨道耦合的 Russel-Saunder 情形，哈密顿算符 $\hat{H}$ 只包括轨道部分，因而也与 $\hat{S}_z$ 对易，$\hat{S}_z$ 是电子总自旋角动量在 z 方向的投影，

$$\hat{S}_z\hat{H} - \hat{H}\hat{S}_z = 0. \tag{4.4-3}$$

选择 $\hat{H}_0$ 的本征函数，即以 (M_LM_S) 标记的非微扰行列式波函数 $\Psi_{M_LM_S} = |M_LM_S\rangle$，为表象基矢，则

$$\hat{L}_z|M_LM_S\rangle = M_L\hbar|M_LM_S\rangle,$$

$$\hat{S}_z|M_LM_S\rangle = M_S\hbar|M_LM_S\rangle,$$

由式(4.4-2)可得

$$(\hat{L}_z\hat{H} - \hat{H}\hat{L}_z)_{M_LM_S,M_{L'}M_{S'}} = 0,$$

$$\sum_{M_{L''}M_{S''}} (\hat{L}_z)_{M_LM_S,M_{L''}M_{S''}}\hat{H}_{M_{L''}M_{S''},M_{L'}M_{S'}}$$

$$-\hat{H}_{M_LM_S,M_{L''}M_{S''}}\hat{L}_{zM_{L''}M_{S''},M_{L'}M_{S'}} = 0.$$

由于 $\hat{L}_z$ 是对角的，

$$(\hat{L}_z)_{M_LM_S,M_{L''}M_{S''}} = M_L\hbar\delta_{M_LM_{L''}}\delta_{M_SM_{S''}},$$

故得

$$(M_L - M_{L'})\hat{H}_{M_LM_S,M_{L'}M_{S'}} = 0,$$

即只有 $M_L = M_{L'}$ 时

$$H_{M_LM_S,M_{L'}M_{S'}} \neq 0, \tag{4.4-4a}$$

若 $M_L \neq M_{L'}$，则

$$H_{M_LM_S,M_{L'}M_{S'}} = 0. \tag{4.4-4b}$$

同理，只有当 $M_S = M_{S'}$ 时 $H_{M_LM_S,M_{L'}M_{S'}} \neq 0$，即哈密顿算符在量子数 (M_L, M_S) 不同的零级波函数之间矩阵元为零. 由此可见，如果我们在非微扰波函数表象中写出求解能量的久期方程，实际上对每一种 (M_L, M_S) 组合都得到一个独立的久期方程，这就使久期方程的阶次大为降低.

表 4.4-1

M_l	M_S	m_{l_1}	m_{l_2}	m_{s_1}	m_{s_2}
1	1	0	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
1	0	0	1	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
1	0	0	1	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
1	−1	0	1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
0	1	0	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
0	0	0	0	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
0	0	0	0	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
0	−1	0	0	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
−1	1	0	−1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
−1	0	0	−1	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
−1	0	0	−1	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
−1	−1	0	−1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$

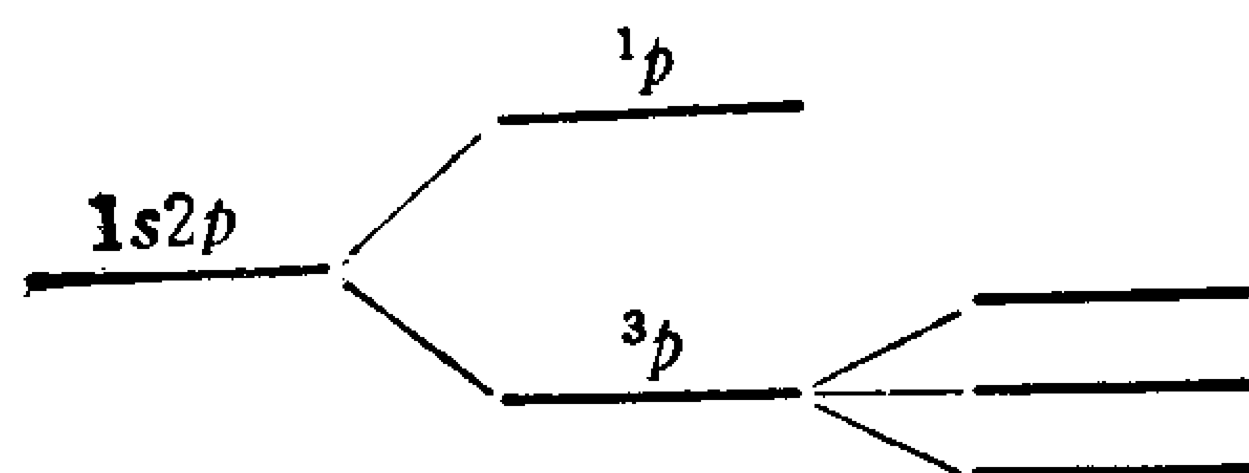


图 4.4-1

如以 1s2p 为例，M_L，M_S 的值如表 4.4-1 所示. 从表中可看出，一共有 12 个零级近似的波函数，久期方程将有 12 行和 12 列. 根据以上的讨论，可分解成 9 个久期方程，如以 $\phi_{M_L M_S} = \phi_{11}$，$\phi_{1\bar{1}}$，$\phi_{01}$，$\phi_{0\bar{1}}$，$\phi_{\bar{1}1}$，$\phi_{\bar{1}\bar{1}}$ 为基，每个久期方程是一维的；如以 ϕ_{10}，ϕ_{00}，$\phi_{\bar{1}0}$ 为基，每个久期方程为 2 维的，即将 12 维的久期方程简化成 6 个一维及 3 个二维的久期方程. 根据角动量耦合定则 L 的值只能是 1，而 S 的值则可能是 0 与 1，因此 1s2p 耦合的态（^{2s+1}L）是 ^1P 和 ^3P. 以 $\frac{e^2}{r_{12}}$ 作微扰计算，所得的结果也确实表明，由于两个电子的静电相互作用，组态 1s2p 分裂成能量不等的两个谱项 ^1P 和 ^3P. 如进一步计入自旋-轨道耦合，耦合后 ^3P 态将分裂成 3 个能级，如图 4.4-1 所示. 下面我们再另以 np^2 组态的 15 行、15 列的久期方程的简化为例，具体介绍如何作电子间的库仑相互作用的微扰计算. 将 (M_L, M_S) 的可能值以及相应的非微扰零级行列式波函数列于表 4.4-2. 从表 4.4-2 可看出，15×15 的久期方程可简化为 8 个一维，2 个 2×2，以及一个 3×3 的久期方程. 根据角动量耦合 np^2 的 L 值为 2，1，0，$S = 0, 1$，但对于 D 态（$L = 2$），根据泡利原理只能是 $S = 0$，因此只有 ^1D. 同样可以证明，也只能有 $S = 1$ 的 P 态和 $S = 0$ 的 S 态. 也就是说，对于 np^2，共有三种组态 ^1D，^3P 及 ^1S.

表 4.4-2

M_L	M_S		
	1	0	−1
2		$(1^+ \ \ 1^-)$	
1	$(1^+ \ \ 0^+)$	$(1^+ \ \ 0^-)(1^- \ \ 0^+)$	$(1^- \ \ 0^-)$
0	$(1^+ \ \ -1^+)$	$(1^+ \ \ -1^-)(1^- \ \ -1^+)(0^+ \ \ 0^-)$	$(1^- \ \ -1^-)$
−1	$(0^+ \ \ -1^+)$	$(0^+ \ \ -1^-)(0^- \ \ -1^+)$	$(0^- \ \ -1^-)$
−2		$(-1^+ \ \ -1^-)$	

4.4.2 Slater 求和定则

当用微扰理论求简并态的能量时，要涉及到解由下式给出的久期方程：

$$\begin{vmatrix} H_{11}-E & H_{12} & \cdots\cdots & & H_{1N} \\ H_{21} & H_{22} & -E & & H_{2N} \\ H_{21} & H_{32} & & H_{33}-E & H_{3N} \\ & & & & \vdots \\ H_{N1} & H_{N2} & \cdots\cdots & & H_{NN}-E \end{vmatrix} = 0. \qquad (4.4\text{-}5)$$

求解式(4.4-5)的过程，实际上就是矩阵对角化的过程，也就是将表象基矢由行列式波函数经么正变换到(LSM_LM_S)表象去的过程.由于么正变换不变矩阵迹，如式(4.4-5)的解为 E_k，$k=1,2,\cdots,N$，则有

$$\sum_k H_{kk} = \sum_k E_k. \qquad (4.4\text{-}6)$$

常把上式称为 Slater 的求和定则. 利用这个定则可以比较容易地计算出电子间的库仑排斥对原子能级的影响，然后便可进一步计算自旋-轨道耦合的修正. 现在我们将 Slater 求和定则具体应用于组态 np^2.

由表 4.4-2 可见，对 $M_L=2$，$M_S=0$ 的情形，求解能量的久期行列式是一阶的，因为只有一个零级波函数 $(1^+\ 1^-)$ 与 $M_L=2$，$M_S=0$ 相符. 此外，$(1^+\ 1^-)$ 也就是 ^1D 谱项的非微扰态，相应于 $L=2$，$S=0$，$M_L=2$，$M_S=0$，此时式 (4.4-6) 即为

$$E(^1D) = H_{11} = \langle 1^+1^-|\hat{H}|1^+1^-\rangle. \qquad (4.4\text{-}7)$$

同理，行列式波函数 $(1^+\ 0^+)$ 也就是 ^3P 谱项的零级近似，相应于 $L=1, S=1, M_L=1, M_S=1$，由(4.4-6)式得：

$$E(^3P) = H_{22} = \langle 1^+0^+|\hat{H}|1^+0^+\rangle. \qquad (4.4\text{-}8)$$

为求 ^1S 谱项 $(L=0, S=0, M_L=M_S=0)$ 的能量，我们注意到，在表 4.4-2 中有三个行列式波函数 $(1^+\ -1^-)$、$(1^-\ -1^+)$ 和

$(0^+ 0^-)$ 都是 $M_L = M_S = 0$，因而与之对应的哈密顿矩阵是 3 维的。另一方面，我们知道 ^1D，^3P 和 ^1S 三个谱项中的每一个都有 $M_L = M_S = 0$ 的态。换言之，这三个态中的每一个都与上述三个行列式线性相关。这样，由 Slater 求和定则得

$$E(^1D) + E(^3P) + E(^1S) = T_r(3 \times 3) = \sum_{i=3}^{5} H_{ii}, \qquad (4.4\text{-}9)$$

其中 $T_r(3 \times 3)$ 代表 3 维矩阵的迹，而

$$H_{33} = \langle 1^+ -1^- | H | 1^+ -1^- \rangle,$$
$$H_{44} = \langle 1^- -1^+ | H | 1^- -1^+ \rangle,$$
$$H_{55} = \langle 0^+ 0^- | H | 0^+ 0^- \rangle,$$

因而

$$E(^1S) = \sum_{i=3}^{5} H_{ii} - E(^1D) - E(^3P).$$

由此可见，根据角动量耦合定则，我们将一个 15×15 的久期方程简化为两个一维和一个三维的，而当应用 Slater 定则之后，整个问题又进一步简化为只需计算 5 个矩阵元。

4.4.3 计入静电相互作用后能级的分裂

由上节关于算符在行列式之间的矩阵元的计算的一般讨论可知，为了计算 H'_{kk}，必须求具有下述形式的积分

$$(ab|g|cd) = \iint a^*(1) b^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} C(1) d(2) d\tau_1 d\tau_2, \qquad (4.4\text{-}10)$$

其中 a，b，c，d 等均代表不计电子间相互作用的单电子波函数。

$$a(1) = \frac{1}{r_1} R_{n^a l^a}(r_1) \Theta_{l^a m_l^a}(\theta_1) \Phi_{m_l^a}(\varphi_1) \chi_{m_s^a}(S_1),$$

$\frac{1}{r_1} R_{n^a l^a}(r_1) \Theta_{l^a m l^a}(\theta_1) \Phi_{m_l^a}(\varphi_1)$ 是位于 $(r_1 \theta_1 \varphi_1)$ 的原子 a 的轨道波函数，$\chi_{m_s^a}(S_1)$ 是自旋波函数。同理

$$b(2) = \frac{1}{r_2} R_{n^b l^b}(r_2) \Theta_{l^b m_l^b}(\theta_2) \Phi_{m_l^b}(\varphi_2) \cdot \chi_{m_s^b}(S_2).$$

$c(1)$ 与 $d(2)$ 也可以类似的式子表达。

将 $\frac{1}{r_{12}}$ 展成 Legendre 多项式

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{(r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2\cos\omega)^{\frac{1}{2}}}$$

$$= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_<^k}{r_>^{k+2}} \cdot P_k(\cos\omega). \qquad (4.4\text{-}11)$$

如 $r_1 < r_2$ 则 $r_< = r_1$, $r_> = r_2$; 否则如 $r_1 > r_2$, 则 $r_< = r_2$, $r_> = r_1$, ω 是矢量 $\boldsymbol{r}_1$ 和 $\boldsymbol{r}_2$ 的夹角. 由(3.7-8)式得

$$P_k(\cos\omega) = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{m=-k}^{k} Y_{km}^*(\theta_1\varphi_1)Y_{km}(\theta_2, \varphi_2)$$

$$= \frac{4\pi}{2k+1} \sum_m \Theta_{km}^*(\theta_1)\Phi_m^*(\varphi_1)\Theta_{km}(\theta_2)\Phi_m(\varphi_2), \qquad (4.4\text{-}12)$$

$$\cos\omega = \cos\theta_1\cos\theta_2 + \sin\theta_1\sin\theta_2\cos(\varphi_1 - \varphi_2).$$

代入(4.4-10)对 φ_1 和 φ_2 积分，只有当

$$-m = m_l^a - m_l^c = m_l^d - m_l^b$$

时，积分才不是零. 因此，可不对 m 求和，而只保留满足上式的一项. 计入自旋函数的正交性，可将(4.4-10)中的积分写成

$$(ab|\hat{g}|cd) = e^2 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2k+1} \int_0^{\infty}\int \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} R_{n^al^a}(r_1)$$

$$\times R_{n^bl^b}(r_2) \cdot R_{n^cl^c}(r_1)R_{n^dl^d}(r_2)dr_1dr_2$$

$$\times \iint Y_{l^am_l^a}^*(\theta_1\varphi_1)Y_{km}^*(\theta_1\varphi_1)Y_{l^cm_l^c}(\theta_1\varphi_1)d\Omega_1$$

$$\times \iint Y_{l^bm_l^b}^*(\theta_2\varphi_2)Y_{km}(\theta_2\varphi_2)Y_{l^dm_l^d}(\theta_2\varphi_2)d\Omega_2$$

$$\times \delta(m_s^am_s^c)\delta(m_s^bm_s^d),$$

而由式(3.7-12)得

$$\iint Y_{l^am_l^a}^*(\theta_1\varphi_1)Y_{km}^*(\theta_1\varphi_1)Y_{l^cm_l^c}(\theta_1\varphi_1)d\Omega_1$$

$$= \left[\frac{(2k+1)(2l^c+1)}{4\pi(2l^a+1)}\right]^{\frac{1}{2}} (-1)^m A_{m_l^a\,-m\,m_l^c}^{l^akl^c} A_{000}^{l^akl^c}$$

$$\iint Y^*_{l^b m_l^b}(\theta_2\varphi_2)Y_{km}(\theta_2\varphi_2)Y_{l^d m_l^d}(\theta_2\varphi_2)d\Omega_2$$

$$=\left[\frac{(2k+1)(2l^d+1)}{4\pi(2l^b+1)}\right]^{\frac{1}{2}} A^{l^b k l^a}_{m_l^b m m_l^d} A^{l_b k l^d}_{000}.$$

根据以上诸式,常把积分写成

$$(ab|g|cd)=\delta(m_s^a,\ m_s^c)\delta(m_s^b,\ m_s^a)\times\delta(m_l^a+m_l^b,\ m_l^c+m_l^d),$$

$$\sum_{k=0}^{\infty} c^k(l^a m_l^a,\ l^c m_l^c)c^k(l^d m_l^d,\ l^b m_l^b)R^k(n^a l^a,\ n^b l^b,\ n^c l^c,\ n^d l^d),$$

(4.4-13)

式中

$$c^k(l^a m_l^a,\ l^c m_l^c)=\left(\frac{2l^c+1}{2l^a+1}\right)^{\frac{1}{2}}(-1)^m A^{l^a k l^c}_{m_l^a -m m_l^c} A^{l^a k l^c}_{000},$$

(4.4-14a)

$$C^k(l^d m_l^d l^b m_l^b)=\left(\frac{2l^d+1}{2l^b+1}\right)^{\frac{1}{2}} A^{l^b k l^a}_{m_l^b m m_l^d} A^{l^b k l^a}_{000}, \qquad (4.4\text{-}14b)$$

$$R^k(n^a l^a,\ n^b l^b,\ n^c l^c,\ n^d l^d)=e^2\int_0^\infty\int \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} R_{n^a l^a}(r_1)$$

$$\times R_{n^b l^b}(r_2)R_{n^c l^c}(r_1)R_{n^d l^d}(r_2)dr_1 dr_2, \qquad (4.4\text{-}15)$$

由(4.4-13)式便可计算电子间的库仑相互作用. 设讨论包含两个电子的体系,在一般情形两个电子态组成的反对称波函数可写成

$$A=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\varphi_1(\boldsymbol{r}_1)\chi_1(m_1) & \varphi_2(\boldsymbol{r}_1)\chi_2(m_1)\\ \varphi_1(\boldsymbol{r}_2)\chi_1(m_2) & \varphi_2(\boldsymbol{r}_2)\chi_2(m_2)\end{vmatrix}$$

$$=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}a(1) & b(1)\\ a(2) & b(2)\end{vmatrix}.$$

根据式 (4.3-4b),可将对角矩阵元表示为

$$\left(A\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|A\right)=J(a,b)-K(a,b)$$

$$=\left(ab\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|ab\right)-\left(ab\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|ba\right), \qquad (4.4\text{-}16)$$

其中

$$J(a,b)=\sum_{k=0}^{\infty} a^k(l^a m_l^a,\ l^b m_l^b)F^k(n^a l^a,\ n^b l^b), \qquad (4.4\text{-}17)$$

$$K(a,b)=\delta(m_s^a,m_s^b)\sum_{k=0}^{\infty}b^k(l^am_l^a,l^bm_l^b)G^k(n^al^a,n^bl^b),$$

(4.4-18)

而

$$a^k(l^am_l^a,l^bm_l^b)=c^k(l^am_l^a,l^am_l^a)c^k(l^bm_l^b,l^bm_l^b) \quad (4.4\text{-}19a)$$

$$b^k(l^am_l^a,l^bm_l^b)=[c^k(l^am_l^a,l^bm_l^b)]^2. \quad (4.4\text{-}19b)$$

$$F^k(n^al^a,n^bl^b)=R^k(n^al^a,n^bl^b,n^al^a,n^bl^b) \quad (4.4\text{-}19c)$$

$$G^k(n^al^a,n^bl^b)=R^k(n^al^a,n^bl^b,n^bl^b,n^al^a). \quad (4.4\text{-}19d)$$

利用以上几式,可以算出组态 np^2 的谱项能量:

$$E(^1D),\ S=0.$$

$$E(^1D)=\langle 1^+1^-|\hat{H}|1^+1^-\rangle=\langle 1^+1^-|\hat{H}_0+\hat{H}'|1^+1^-\rangle$$
$$=E_n+\langle 1^+1^-|\hat{H}'|1^+1^-\rangle,$$

其中 $E_n=\langle 1^+1^-|H_0|1^+1^-\rangle$ 为零级近似能量. 略去自旋-轨道耦合,哈密顿算符中的微扰项为

$$\hat{H}'=\sum_i\sum_{j<i}\frac{e^2}{r_{ij}},$$

$$\left\langle 1^+1^-\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|1^+1^-\right\rangle=J(1^+1^-)-K(1^+1^-)=J(1^+1^-),$$

(4.4-20a)

$$l^a=1,\ m_l^a=1,\ l_b=1\ \ m_l^b=1,$$

$$m_s^a=\frac{1}{2},m_s^b=-\frac{1}{2},$$

$$J(1^+1^-)=\sum_{k=0}^{\infty}a^k(p1,p1)F^k(np,np).$$

由式 (4.4-19a) 有 $a^k(p1,\ p1)=[c^k(p1,\ p1)]^2$, 而由式 (4.4-14) 有 $c^k(p1,p1)=A_{000}^{1k1}A_{101}^{1k1}$. 显然,由矢耦系数的性质可知,在此情况下要求 $k\leqslant 2$. 如 $k=0$, 则

$$c^0(p1,p1)=A_{000}^{101}A_{101}^{101}=1,$$

$$a^0(p1,p1)=1.$$

由于矢耦系数的对称性质, $A_{000}^{lkl}=(-1)^kA_{000}^{lkl}$, 因此只有 k 为偶

数时 A_{000}^{lkl} 才不为零. 因此,如 $k=1$

$$c^1(p1,p1)=0,$$
$$a^1(p1,p1)=0.$$

如 $k=2$,则

$$A_{101}^{121}=\sqrt{\frac{1}{10}},\quad A_{000}^{121}=-\sqrt{\frac{2}{5}},$$

$$c^2(p1,p1)=-\frac{1}{5}\quad a^2(p1,p1)=\frac{1}{25}.$$

因此,

$$\left\langle 1^+1^-\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|1^+1^-\right\rangle=F^0(np,\ np)+\frac{1}{25}F^2(np,np).$$

令 $F_2=\frac{1}{25}F^2$, $F_0=F^0$, 则

$$E(^1D)=F_0+F_2+E_n, \tag{4.4-20b}$$

E_n 是零级近似的能量.

$$\left\langle 1^+0^+\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|1^+0^+\right\rangle=J(1^+0^+)-K(1^+0^+)$$

$$=\sum a^k(p1,p0)F^k(np,np)-\sum b^k(p1,p0)G^k(np,np).$$

由式 (4.4-19c) 及 (4.4-19d) 知此时 $G^k=F^k$, 由于

$$a^k(p1,p0)=c^k(p1,p1)c^k(p0,p0),$$
$$b^k(p1,p0)=[c^k(p1,p0)]^2,$$

而前面已求得 $c^k(p1,p1)$, 再由式 (4.4-14) 即可得

$$c^k(p0,p0)=(A_{000}^{1k1})^2,$$
$$c^k(p1,p0)=-A_{110}^{1k1}A_{000}^{1k1},$$

因而

$$a^0(p1,p0)=1,$$
$$a^1(p1,p0)=0,$$
$$a^2(p1,p0)=-\frac{2}{25},$$
$$b^0(p1,p0)=b^1(p1,p_0)=0,$$

$$b^2(p1, p0) = \frac{3}{25}.$$

代入得到

$$\left\langle 1^+0^+ \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| 1^+0^+ \right\rangle = F^0 - \frac{2}{25}F^2 - \frac{3}{25}F^2 = F_0 - 5F_2,$$

$$E(^3P) = E_n + \left\langle 1^+0^+ \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| 1^+0^+ \right\rangle = F_0 - 5F_2 + E_n. \tag{4.4-21}$$

同理可得

$$\left\langle 1^+ -1^- \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| 1^+ -1^- \right\rangle = F_0 + F_2,$$

$$\left\langle 1^- -1^+ \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| 1^- -1^+ \right\rangle = F_0 + F_2,$$

$$\left\langle 0^+0^- \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| 0^+0^- \right\rangle = F_0 + 4F_2.$$

利用 Slater 求和定则，

$$3E_n + 3F_0 + 6F_2 = E(^1S) + E(^1D) + E(^3P),$$

$$\begin{aligned} E(^1S) &= E_n + F_0 + 6F_2 - F_2 + 5F_2 \\ &= E_n + F_0 + 10F_2. \end{aligned} \tag{4.4-22}$$

由式（4.4-19c）和(4.4-15)知 F_k 总是正的，因此在 ^1D，^1S 以及 ^3P 的三个态中，^3P 态具有最低的能量，图 4.4-2 给出 np^2 组态能级分裂．这个结果的一部分即熟悉的 Hund 定则：

（1）多电子系的最低能态具有符合泡利原理的最大 S 值，S 是总的自旋量子数；

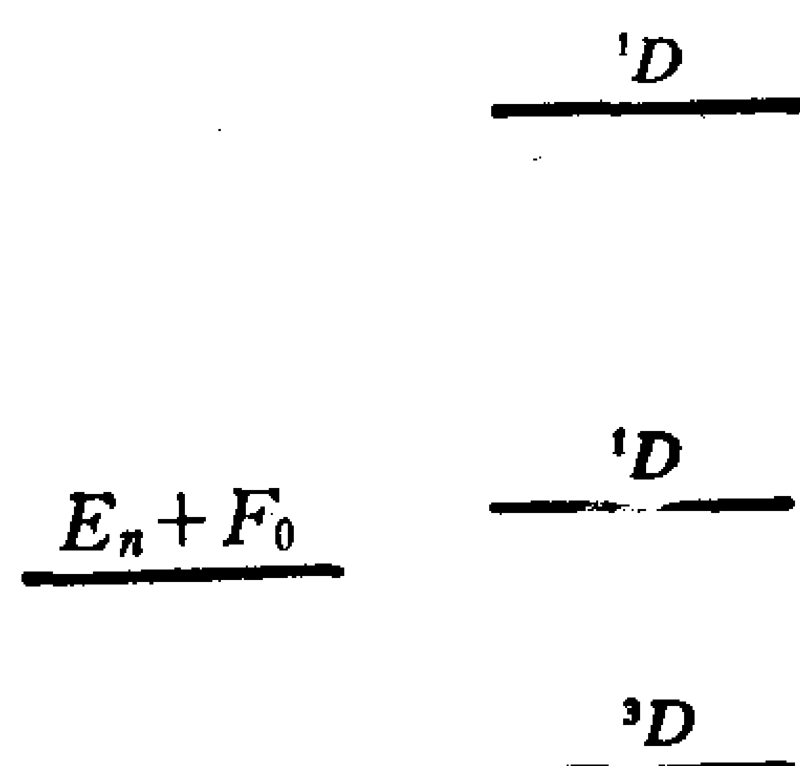


图 4.4-2

（2）最低能态具有符合泡利原理的最大的 L 值；

（3）如果壳层是半满的，基态的 $J=J_{\min}=|L-S|$，如果壳层是超过半满的 $J=J_{\max}=L+S$，这一点将在下面证明.

如要计算能级的绝对值，必须计算出矢径积分 F_k. 但是，如果只比较能级的相对位置，便可以在不知 F_k 的情况下与实验比较，表 4.4-3 给出 $[E(^1S)-E(^1D)]/[E(^1D)-E(^3P)]$ 比值的实验结果. 可以看出，对原子序数较大的元素，上述的简单模型不适用，表 4.4-4 和表 4.4-5 给出 $c^k(lm_l, l'm_l')$ 和 $a^k(lm_l, l'm_l')$ 的值.

表 4.4-3

原子	组态	$[E(^1S)-E(^1D)]/[E(^1D)-E(^3P)]$
	np^2	1.50(理论)
CI	$2p^2$	1.13
NII	$2p^2$	1.14
OIII	$2p^2$	1.14
SiI	$3p^2$	1.48
GeI	$4p^2$	1.50
SnI	$5p^2$	1.39
LaII	$6p^2$	18.43
PbI	$6p^2$	0.42

表 4.4-4 $c^k(lm_l, l'm_l')$ 的值*

ll'	m_l	m_l'	$k=1$	$k=3$	$k=5$
sp	0	±1	$-\sqrt{\frac{1}{3}}$		
	0	0	$+1$		
sf	0	±3		$-\sqrt{\frac{1}{7}}$	
	0	±2		$+1$	
	0	±1		-1	
	0	0		$+1$	

续表 4.4-4

ll'	m_l	m'_l	$k=1$	$k=3$	$k=5$
pd	±1	±2	$-\sqrt{\frac{6}{15}}$		$+\sqrt{\frac{3}{245}}$
	±1	±1	+3		−9
	±1	0	−1		+18
	0	±2	0		+15
	0	±1	−3		−24
	0	0	+4		+27

ll'	m_l	m'_l	$k=0$	$k=2$	$k=4$
ss	0	0	1		
sd	0	0	1		
	0	±2		$\sqrt{\frac{1}{5}}$	
	0	±1		−1	
	0	0		+1	
pp	±1	±1	1	$-\sqrt{\frac{1}{25}}$	
	±1	0	0	+3	
	0	0	1	+4	
dd	±2	±2	1	$-\sqrt{\frac{4}{49}}$	$+\sqrt{\frac{1}{441}}$
	±2	±1	0	+6	−5
	±2	0	0	−4	+15
	±1	±1	+1	1	−16
	±1	0	0	1	+30
	0	0	+1	4	+36
	±2	∓2	0	0	+70
	±2	∓1	0	0	−35
	±1	∓1	0	−6	−40

ll'	m_l	m'_l	$k=1$	$k=3$	$k=5$
df	±2	±3	$-\sqrt{\frac{15}{35}}$	$+\sqrt{\frac{10}{315}}$	$-\sqrt{\frac{1}{1524.6}}$
	±2	±2	5	−20	5
	±2	±1	−1	+24	−15
	±2	0	0	−20	35
	±1	±3	0	+25	−7
	±1	±2	−10	−15	24

续表 4.4-4

ll'	m_l	m_l'	$k=1$	$k=3$	$k=5$
	±1	±1	8	2	−50
	±1	0	−3	2	80
	0	±3	0	25	−28
	0	±2	0	0	63
	0	±1	−6	−9	−90
	0	0	9	16	100
	±2	∓3	0	0	−210
	±2	∓2	0	0	126
	±2	∓1	0	10	−70
	±1	∓3	0	0	−84
	±1	∓2	0	25	112
	±1	∓1	0	−15	−105

ff	m_l	m_l'	$k=0$	$k=2$	$k=4$
	±3	±3	1	$-\sqrt{\frac{25}{225}}$	$\sqrt{\frac{9}{1089}}$
	±3	±2	0	+25	−30
	±3	±1	0	−10	54
	±3	0	0	0	−63
	±2	±2	1	0	−49
	±2	±1	0	15	+32
	±2	0	0	−20	−3
	±1	±1	1	9	+1
	±1	0	0	2	15
	0	0	1	16	36
	±3	∓3	0	0	0
	±3	∓2	0	0	0
	±3	∓1	0	0	42
	±2	∓2	0	0	70
	±2	∓1	0	0	−14
	±1	∓1	0	−24	40

* 表中令 $c^k=\pm\sqrt{\frac{x}{D_k}}$，$D_k$ 与 l，l' 有关，仅在每一列的开始给出，以后只给出 c^k 的符号与 x 值，例如对 pd 组态 $c^1(p0,d-1)=-\sqrt{\frac{3}{15}}$。如 m_l 与 m_l' 同时出现±(或∓)号，则须各取上号或各取下号，例如 $c^4(d2,d-2)=\sqrt{\frac{70}{441}}$

表 4.4-5 $a^k(lm_l, l'm_l')$

ll'	$\|m_l\|$	$\|m_l'\|$	$k=2$	$k=4$	$k=6$
pp	1	1	1/25		
	1	0	−2		
	0	0	4		
pd	1	2	2/35		
	1	1	−1		
	1	0	−2		
	0	2	−4		
	0	1	2		
	0	0	4		
pf	1	3	3/15		
	1	2	0		
	1	1	−3		
	1	0	−4		
	0	3	−10		
	0	2	0		
	0	1	6		
	0	0	8		
dd	2	2	4/49	1/441	
	2	1	−2	−4	
	2	0	−4	6	
	1	1	1	16	
	1	0	2	−24	
	0	0	4	36	
df	2	3	10/105	3/693	
	2	2	0	−7	
	2	1	−6	1	
	2	0	−8	6	
	1	3	−5	−12	
	1	2	0	28	
	1	1	3	−4	
	1	0	4	−24	
	0	3	−10	18	
	0	2	0	−42	

续表 4.4-5

ll'	$\|m_l\|$	$\|m'_l\|$	$k=2$	$k=4$	$k=6$
	0	1	6	6	
	0	0	8	36	
ff	3	3	25/225	9/1089	1/1361.64
	3	2	0	−21	−6
	3	1	−15	3	15
	3	0	−20	18	−20
	2	2	0	49	36
	2	1	0	−7	−90
	2	0	0	−42	120
	1	1	9	1	225
	1	0	12	6	−300
	0	0	16	36	400

4.4.4 计入自旋-轨道耦合后能级的分裂

根据电磁理论，当电子以速度 $\boldsymbol{v}$ 在电场 $\boldsymbol{E}$ 中运动时，其自旋磁矩 $\boldsymbol{\mu}_s$ 会受到有效磁场

$$\boldsymbol{H}_{有效} = \boldsymbol{E} \times \frac{\boldsymbol{v}}{c} \tag{4.4-23a}$$

的作用．对于原子中沿轨道运动的电子而言，这种磁性相互作用，就是自旋-轨道耦合．在单电子近似中，电场 $\boldsymbol{E}$ 即为中心场：

$$\boldsymbol{E} = -\frac{\partial V}{\partial r}\hat{r}^0 = \frac{1}{e}\frac{\partial U}{\partial r}\hat{r}^0, \tag{4.4-23b}$$

这里 $U = -eV$ 为原子中电子的有效势场，$\hat{r}^0$ 则为径向单位矢量．由于电子自旋磁矩

$$\boldsymbol{\mu}_s = -\frac{e\hbar}{mc}\boldsymbol{S},$$

$\hbar\boldsymbol{S}$ 为自旋角动量，可将自旋-轨道相互作用能量写成

$$-\boldsymbol{\mu}_s \cdot \boldsymbol{H}_{有效} = \frac{\hbar}{mc^2}\cdot\frac{\partial U}{\partial r}\boldsymbol{S}(\hat{r}^0 \times \boldsymbol{v})$$

$$= \frac{\hbar}{m^2c^2}\left(\frac{1}{r}\cdot\frac{\partial U}{\partial r}\right)\boldsymbol{S}\cdot(\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{p}), \qquad (4.4\text{-}23c)$$

式中 $\boldsymbol{p}=m\boldsymbol{v}$ 为电子动量. 相应地得到自旋-轨道耦合对哈密顿量的贡献为

$$\hat{H}' = \frac{\hbar^2}{m^2c^2}\left(\frac{1}{r}\cdot\frac{\partial U}{\partial r}\right)\boldsymbol{l}\cdot\hat{\boldsymbol{s}} = \xi(r)\boldsymbol{l}\cdot\hat{\boldsymbol{s}}, \qquad (4.4\text{-}23d)$$

这里 $\xi(r)=\frac{\hbar^2}{m^2c^2}\cdot\left(\frac{1}{r}\frac{\partial U}{\partial r}\right)$, $\boldsymbol{l}$ 与 $\hat{\boldsymbol{s}}$ 分别为轨道角动量与自旋角动量算符被 $\hbar$ 除,即

$$\hat{l}_z|lm_lsm_s\rangle = m_l|lm_lsm_s\rangle, \quad \hat{s}_z|lm_lsm_s\rangle = m_s|lm_lsm_s\rangle.$$

但为方便起见,本章以后仍称 $\boldsymbol{l}\cdot\hat{\boldsymbol{s}}$ 为角动量算符. 推广到多电子的情形,可将 $\hat{H}'$ 表示为

$$\hat{H}' = \sum_i \xi(r_i)\boldsymbol{l}_i\cdot\hat{\boldsymbol{s}}_i. \qquad (4.4\text{-}24)$$

对于单电子情况,如采用耦合表象,很容易计算自旋轨道耦合导致的能级分裂. 因为 $\boldsymbol{l}\cdot\hat{\boldsymbol{s}}=\frac{j^2-l^2-s^2}{2}$, 在 ls 耦合表象中

$$E(nljm) = E_0(nl) + \xi(nl)(ljm|\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{s}|ljm), \qquad (4.4\text{-}25)$$

$$E(nljm) = E_0(nl) + \frac{\xi(nl)}{2}[j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)], \qquad (4.4\text{-}26a)$$

式中

$$\xi(nl) = \int R_{nl^2}(r)\xi(r)dr. \qquad (4.4\text{-}26b)$$

对于单电子, $j=l\pm\frac{1}{2}$,

$$E(nljm) = E_0(nl) + \xi(nl)\begin{cases}\frac{l}{2} & j=l+\frac{1}{2},\\ -\frac{(l+1)}{2} & j=-\frac{1}{2}.\end{cases} \qquad (4.4\text{-}27)$$

由于对原子系统 $\frac{\partial U}{\partial r}>0$, $\xi>0$, 因此 i 值较低的状态具有比较低的能量,与 Hund 定则符合.

对多电子原子系统,可以应用 Wigner-Eckart 定理计算自旋-轨道相互作用. 首先,我们在 $(M_L M_S)$ 表象中写出第 i 个电子的自旋-轨道耦合的矩阵元:

$$\varepsilon_i=\langle CLSM'_L M'_S|\xi(r_i)\boldsymbol{l}_i\cdot\hat{\boldsymbol{s}}_i|CLSM_L M_S\rangle,$$

其中 C 代表基矢所属的组态. 根据算符乘积矩阵元的计算定则,得

$$\begin{aligned}\varepsilon_i&=\sum_{C',L',S',M''_L,M''_S}\langle CLSM'_L M'_S|\xi(r_i)\boldsymbol{l}_i|C'L'S'M''_L M''_S\rangle\\&\quad\times\langle C'L'S'M''_L M''_S|\hat{\boldsymbol{s}}_i|CLSM_L M_S\rangle\\&=\sum\langle CLM'_L|\xi(r_i)\boldsymbol{l}_i|C'L'M''_L\rangle\\&\quad\times\langle C'S'M''_S|\boldsymbol{s}_i|CSM_S\rangle\delta_{LL'}\delta_{M_L M''_L}\delta_{SS'}\delta_{M'_S M''_S}\\&=\sum_{C'}\langle CLM'_L|\xi(r_i)\boldsymbol{l}_i|C'LM_L\rangle\langle C'SM'_S|\hat{\boldsymbol{s}}_i|CSM_S\rangle.\end{aligned}$$

由于 $\xi(r_i)$ 为一标量,而 $\boldsymbol{l}_i$ 为一矢量算符, $\xi(r_i)\boldsymbol{l}_i$ 也应为一矢量算符,因而其分量可以组成一级不可约张量算符 T^1:

$$\xi(r_i)\hat{l}_{iz}=T^1_0,$$

$$\xi(r_i)\hat{l}_{ix}=\frac{1}{\sqrt{2}}(T^1_{-1}-T^1_1),$$

$$\xi(r_i)\hat{l}_{iy}=\frac{i}{\sqrt{2}}(T^1_{-1}+T^1_1),$$

其中

$$T^1_{\pm1}=\mp\frac{\xi(r_i)}{\sqrt{2}}(\hat{l}_{ix}\pm i\hat{l}_{iy}).$$

这样,由 Wigner-Eckart 定理得

$$\begin{aligned}&\langle CLM'_L|\xi(r_1)\hat{l}_{iz}|C'LM_L\rangle\\&=\langle CLM'_L|T^1_0|C'LM_L\rangle=\langle CL\|\xi(r_i)l_i\|C'L\rangle A^{L\ \ 1L}_{M'_L 0M_L}\\&=\frac{\langle CL\|\xi(r_i)l_i\|C'L\rangle}{\sqrt{L(L+1)}}(-M_L)\delta_{M'_L M_L},\end{aligned}$$

而

$$\langle CLM'_L|\xi(r_i)\hat{l}_{ix}|C'LM_L\rangle$$

$$=\frac{1}{\sqrt{2}}\langle CLM'_L|T^1_{-1}-T^1_1|C'LM_L\rangle$$

$$=\frac{1}{\sqrt{2}}\langle CL\|\xi(r_i)l_i\|C'L\rangle(A^{L\ 1L}_{M'_L-1M_L}-A^{L\ 1L}_{M'_L1M_L})$$

$$=\frac{\langle CL\|\xi(r_i)l_i\|C'L\rangle}{\sqrt{L(L+1)}}\left(-\frac{1}{2}\right)$$

$$\times[\sqrt{(L-M_L+1)(L+M_L)}\,\delta_{M'_L,M_L-1}$$

$$+\sqrt{(L+M_L+1)(L-M_L)}\,\delta_{M'_L,M_L+1}].$$

$$\times\langle CLM'_L|\xi(r_i)\hat{l}_{iy}|C'LM_L\rangle$$

$$=\frac{i}{\sqrt{2}}\langle CLM'_L|T^1_{-1}+T^1_1|C'LM_L\rangle$$

$$=\frac{\langle CL\|\xi(r_i)l_i\|C'L\rangle}{\sqrt{L(L+1)}}\left(-\frac{i}{2}\right)$$

$$\times[\sqrt{(L-M_L+1)(L+M_L)}\,\delta_{M'_LM_L-1}$$

$$-\sqrt{(L+M_L+1)(L-M_L)}\,\delta_{M'_LM_L+1}].$$

完全类似，$\boldsymbol{S}_i$ 的分量也同样可构成一级不可约张量算符，即有

$$\langle C'SM'_S|\hat{s}_{iz}|CSM_S\rangle$$

$$=\frac{\langle C'S\|s_i\|CS\rangle}{\sqrt{S(S+1)}}(-M_S)\delta_{M'_SM_S},$$

$$\langle C'SM'_S|\hat{s}_{ix}|CSM_S\rangle$$

$$=\frac{\langle C'S\|s_i\|CS\rangle}{\sqrt{S(S+1)}}\left(-\frac{1}{2}\right)$$

$$\times[\sqrt{(S-M_S+1)(S+M_S)}\,\delta_{M'_SM_{S-1}}$$

$$+\sqrt{(S+M_S+1)(S-M_S)}\,\delta_{M'_SM_{S+1}}],$$

$$\langle C'SM'_S|\hat{s}_{iy}|CSM_S\rangle$$

$$=\frac{\langle C'S\|s_i\|CS\rangle}{\sqrt{S(S+1)}}\left(-\frac{i}{2}\right)$$

$$\times [\sqrt{(S-M_S+1)(S+M_S)}\,\delta_{M_S'M_{S-1}}$$
$$-\sqrt{(S+M_S+1)(S-M_S)}\,\delta_{M_S'M_{S+1}}].$$

由此得到

$$\varepsilon_i=\sum_{C'}\frac{\langle CL\|\xi(r_i)l_i\|C'L\rangle\langle C'S\|s_i\|CS\rangle}{\sqrt{L(L+1)}\sqrt{S(S+1)}}\Big\{M_LM_S\delta_{M_L'M_L}\delta_{M_S'M_S}$$
$$+\frac{1}{2}[(L-M_L+1)(L+M_L)(S+M_S+1)$$
$$\times(S-M_S)]^{1/2}\delta_{M_L'M_{L-1}}\delta_{M_S'M_{S+1}}$$
$$+\frac{1}{2}[(L+M_L+1)(L-M_L)(S-M_S+1)$$
$$\times(S+M_S)]^{1/2}\delta_{M_L',M_{L+1}}\delta_{M_S'M_{S-1}}\Big\}.$$

但另一方面，$\hat{\boldsymbol{L}}$、$\hat{\boldsymbol{S}}$ 的矩阵元

$$\langle CLSM_L'M_S'|\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}}|CLSM_LM_S\rangle$$
$$=\left\langle CLSM_L'M_S'\left|\hat{L}_z\hat{S}_z+\frac{1}{2}(\hat{L}_+\hat{S}_-+\hat{L}_-\hat{S}_+)\right|CLSM_LM_S\right\rangle$$
$$=M_LM_S\delta_{M_L'M_L}\delta_{M_S'M_S}$$
$$+\frac{1}{2}[(L+M_L+1)(L-M_L)(S-M_S+1)$$
$$\times(S+M_S)]^{1/2}\delta_{M_L'M_{L+1}}\cdot\delta_{M_S'M_{S-1}}$$
$$+\frac{1}{2}[(L-M_L+1)(L+M_L)(S+M_S+1)$$
$$\times(S-M_S)]^{1/2}\delta_{M_L'M_{L-1}}\delta_{M_S'M_{S+1}}.$$

比较可知

$$\langle CLSM_L'M_S'|\xi(r_i)\boldsymbol{l}_i\cdot\hat{\boldsymbol{s}}_i|CLSM_LM_S\rangle$$
$$=\xi_i(CLS)\langle CLSM_L'M_S'|\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}}|CLSM_LM_S\rangle,\qquad(4.4\text{-}28\text{a})$$
$$\xi_i(CLS)=\sum_{C'}\frac{\langle CL\|\xi(r_i)l_i\|C'L\rangle\langle C'S\|s_i\|CS\rangle}{\sqrt{L(L+1)}\sqrt{S(S+1)}}.$$

将上式对所有电子累加得

$$\varepsilon=\Sigma\varepsilon_i=\langle CLSM_L'M_S'|\hat{H}'|CLSH_LM_S\rangle$$
$$=\xi(CLS)\langle CLSM_L'M_S'|\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}}|CLSM_LM_S\rangle,\qquad(4.4\text{-}28\text{b})$$

其中

$$\hat{H}' = \sum_i \xi(r_i)\boldsymbol{l}_i \cdot \hat{\boldsymbol{s}}_i,$$

$$\xi(CLS) = \sum_i \xi_i(CLS).$$

为了求得多电子情形，自旋-轨道耦合对谱项能级的影响，最直接的方法就是根据一级微扰理论计算 $\hat{H}'$ 在 (JM_J) 表象中的对角元

$$\Delta E = \langle CLSJM_J|\hat{H}'|CLSJM_J\rangle.$$

将上式作表象变换，并利用式(4.4-28b)的结果，得

$$\begin{aligned}
\Delta E &= \left\langle CLSJM_J \left| \sum_i \xi(r_i)\boldsymbol{l}_i \cdot \hat{\boldsymbol{s}}_i \right| CLSJM_J \right\rangle \\
&= \sum_{M'_L M'_S} \sum_{M''_L M''_S} \langle LSJM_J | LSM'_L M'_S\rangle \langle LSM'_L M'_S \\
&\quad \times \left| \sum_i \xi(r_i)\boldsymbol{l}_i \cdot \hat{\boldsymbol{s}}_i \right| LSM''_L M''_S\rangle \\
&\quad \times \langle LSM''_L M''_S | LSJM_J\rangle \\
&= \xi(CLS) \sum_{M'_L M'_S} \sum_{M''_L M''_S} \langle LSJM_J | LSM'_L M'_S\rangle \\
&\quad \times \langle LSM'_L M'_S | \hat{\boldsymbol{L}} \cdot \hat{\boldsymbol{S}} | LSM''_L M''_S\rangle \\
&\quad \times \langle LSM''_L M''_S | LSJM_J\rangle \\
&= \xi(CLS)\langle CLSJM_J | \hat{\boldsymbol{L}} \cdot \hat{\boldsymbol{S}} | CLSJM_J\rangle. \qquad (4.4\text{-}28c)
\end{aligned}$$

由式 (4.4-28b) 及 (4.4-28c) 可见，多电子情形的自旋-轨道耦合作用与 $\hat{\boldsymbol{L}} \cdot \hat{\boldsymbol{S}}$ 的矩阵元成比例. 由于

$$\hat{\boldsymbol{L}} \cdot \hat{\boldsymbol{S}} = \frac{1}{2}(\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2),$$

$$\Delta E = \xi(CLS)\frac{1}{2}[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)],$$

从而得到经微扰修正的能级为

$$E(CLSJM) = E_0(CLS) + \xi(CLS)\frac{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)}{2}. \qquad (4.4\text{-}28d)$$

由此得能级 ${}^{2S+1}L_J$ 与 ${}^{2S+1}L_{J-1}$ 的能量差为

$$E(nLSJM)-E(nLS,J-1,M)$$
$$=\frac{\xi}{2}[J(J+1)-J(J-1)]=J[\xi(nLS)]. \qquad (4.4\text{-}29)$$

上式说明多重能级之间的相邻间隔与较大的 J 值成比例. 这就是熟知的 Landé 间隔定则,表 4.4-6 给出 $3d^6\,4s^2\ {}^5D$ 项的谱项间隔. 这是 FeI 的正常谱项,如果 Landé 间隔定则成立, 将间隔除以 J 即得 ξ 的观察值.

显然, 要求得能量的具体数值还得计算 $\xi(CLS)$. 如按照 (4.4-28c) 来计算是比较麻烦的,这里对角求和定则又一次帮助我们将问题简化, 其结果是可以得到一组关于 $\xi(CLS)$ 的联立方程.

实际上,我们可以用两种表象来计算式(4.4-24)中 $\hat{H}'$ 的对角矩阵元. 其一采用基矢为不计自旋-轨道耦合的

$$\Psi_{M_LM_S}=|LSM_LM_S\rangle$$

的表象,由前面的讨论知对角元为

$$\langle CLSM_LM_S|\hat{H}'|CLSM_LM_S\rangle=M_LM_S\xi(CLS). \qquad (4.4\text{-}30a)$$

另一方面,我们也可以计算 $\hat{H}'$ 在属于组态 C 的零级行列式波函数 Ψ_A 表象中的矩阵元. 如表 4.4-2 所示,每个 Ψ_A 都对应于确定的 (M_LM_S). 对 Ψ_A 而言,由式(4.4-24)可知 $\hat{H}'$ 是 F 型算符,因而由式 (4.3-4a) 得到对角元

$$\langle A|\hat{H}'|A\rangle=\sum_i\langle a_i|\xi(r_i)\boldsymbol{l}_i\cdot\hat{\boldsymbol{s}}_i|a_i\rangle$$
$$=\sum_i\sum_j\langle a_i|\xi(r_i)|a_j\rangle\langle a_j|\boldsymbol{l}_i\cdot\hat{\boldsymbol{s}}_i|a_i\rangle$$
$$=\sum_i\sum_j\xi_i\delta_{ij}\langle a_j|\boldsymbol{l}_i\cdot\hat{\boldsymbol{s}}_i|a_i\rangle$$
$$=\sum_i\xi_i m_l^i m_s^i, \qquad (4.4\text{-}30b)$$

式中 a_i 为不计自旋-轨道耦合的单电子波函数,即Hartree-Fock 方程的解, $\xi_i=\xi_{(n_il_i)}$, 如式 (4.4-26b) 所示. 由于 $\Psi_{M_LM_S}$ 与 Ψ_A

表 4.4-6

能级	能量 (cm^{-1})	间隔	ξ (观察到的)
$^5D_4$	0.000	-415.934	-103.9
$^5D_3$	415.934	-288.067	-96.1
$^5D_2$	704.001	-184.125	-92.1
$^5D_1$	888.126	-89.942	-89.9
$^5D_0$	978.068		

之间可以相互作么正变换，故可以应用对角求和定则

$$\sum_{LS} M_L M_S \xi(CLS) = M_L M_S \sum_{LS} \xi(CLS)$$

$$= \sum_A \langle A|\hat{H}'|A\rangle, \qquad (4.4\text{-}30c)$$

这里累加遍及的所有谱项（各项 LS 不同）都具有相同的 $M_L M_S$，而所有的 Ψ_A 也都与同样的 $M_L M_S$ 相对应. 以上二式应相等. 如取不同的 $M_L M_S$ 值，即可产生关于 $\xi(CLS)$ 的联立方程，从而求得 $\xi(CLS)$.

例如，对于 np^2 的情况，如 $M_L = M_S = 1$，谱项只有 ^3P，行列式波函数为 (1^+0^+)，式(4.4-30c)中的累加只有一项

$$\xi(np^2, {}^3p) = \frac{1}{M_L M_S}\sum_i \xi(n_i l_i) m_l^i m_s^i$$

$$= \xi(np)\left[1 \times \frac{1}{2} + 0\right] = \frac{\xi(np)}{2}.$$

对于两个不在同一壳层的 p 电子，行列式 (1^+1^+) 属于 ^3D 态，$M_L = 2$，$M_S = 1$，根据式(4.4-30c)

$$\xi(npn'p^3D) = \frac{1}{M_L M_S}\sum_i \xi(n_i l_i) m_l^i m_s^i$$

$$= \frac{1}{2}\left[\xi(np)1 \times \frac{1}{2} + \xi(n'p)1 \times \frac{1}{2}\right]$$

$$= \frac{1}{4}[\xi(np) + \xi(n'p)]. \qquad (4.4\text{-}31)$$

同理，对于 $M_L = 1, M_S = 1$，可有两个行列式 (1^+0^+) 和

(0^+1^+)，分别属于 ^3D 和 ^3P. 对于此种情况，由式（4.4-30b）及（4.4-30c）得

$$\xi(npn'p\,^3D)+\xi(npn'p\,^3P)=\frac{1}{2}\xi(np)$$

$$+\frac{1}{2}\xi(n'p). \qquad (4.4\text{-}32a)$$

上式与式(4.4-31)乃是关于 ξ 的联立方程,二式相减得

$$\xi(npn'p,\,^3P)=\xi(npn'p,\,^3D)=\frac{\xi(np)+\xi(n'p)}{4}. \qquad (4.4\text{-}32b)$$

利用上述方法,可以讨论 Hund 定则的第三条:

(i) 壳层不到半满,根据 Hund 定则第一条,基态的 S 取最大值,即自旋都是平行的,以 $3d^4$ 为例,行列式为

$$(2^+1^+0^+-1^+)M_L=L=2,\ M_S=S=2,$$

谱项为 ^5D.

由式(4.4-30c)得

$$M_LM_S\xi(nLS)=\xi(nl)\sum_i m_l^i m_s^i,$$

$$LS\xi(nLS)=\xi(nl)\frac{1}{2}\sum_i m_l^i=\frac{\xi(nl)M_L}{2}=\frac{\xi(nl)L}{2},$$

$$\xi(nl^xLS)=\frac{\xi(nl)}{2S}\quad x<2l+1. \qquad (4.4\text{-}33)$$

(ii) 壳层超过半满，根据泡利原理必须有反转的自旋，以 $3d^6\,^5D$ 基态为例,行列式为 $(2^+1^+0^+-1^+-2^+2^-)$, $M_L=M_S=2$,由式(4.4-30c)有

$$M_LM_S\xi(nLS)=LS\xi(nLS)=\xi(nl)\sum_i m_l^i m_s^i$$

$$=\xi(nl)\left\{\frac{1}{2}\sum_{-l}^{l}m_l+\left(-\frac{1}{2}\right)M_L\right\}$$

$$=\frac{-\xi(nl)}{2}M_L, \qquad (4.4\text{-}34a)$$

$$\xi(nl^xLS)=\frac{-\xi(nl)}{2M_S}\quad x>2l+1. \qquad (4.4\text{-}34b)$$

比较式 (4.4-33) 与 (4.4-34b) 可以看出，自旋轨道耦合参数 $\xi(nlLS)$ 从正号变为负号．由式(4.4-28d)可知，当壳层填充数小于半满时 $\xi>0$，须取 $J=J_{\min}=|L-S|$ 才使能量最低;反之，如壳层填充超过半满则 $\xi<0$，须取 $J=J_{\max}=L+S$ 才能有最低的能量，这样就解释了洪德定则的第三条．图 4.4-3 给出了过渡族元素的 $\xi(3d)$ 和 $\xi(LS)$.

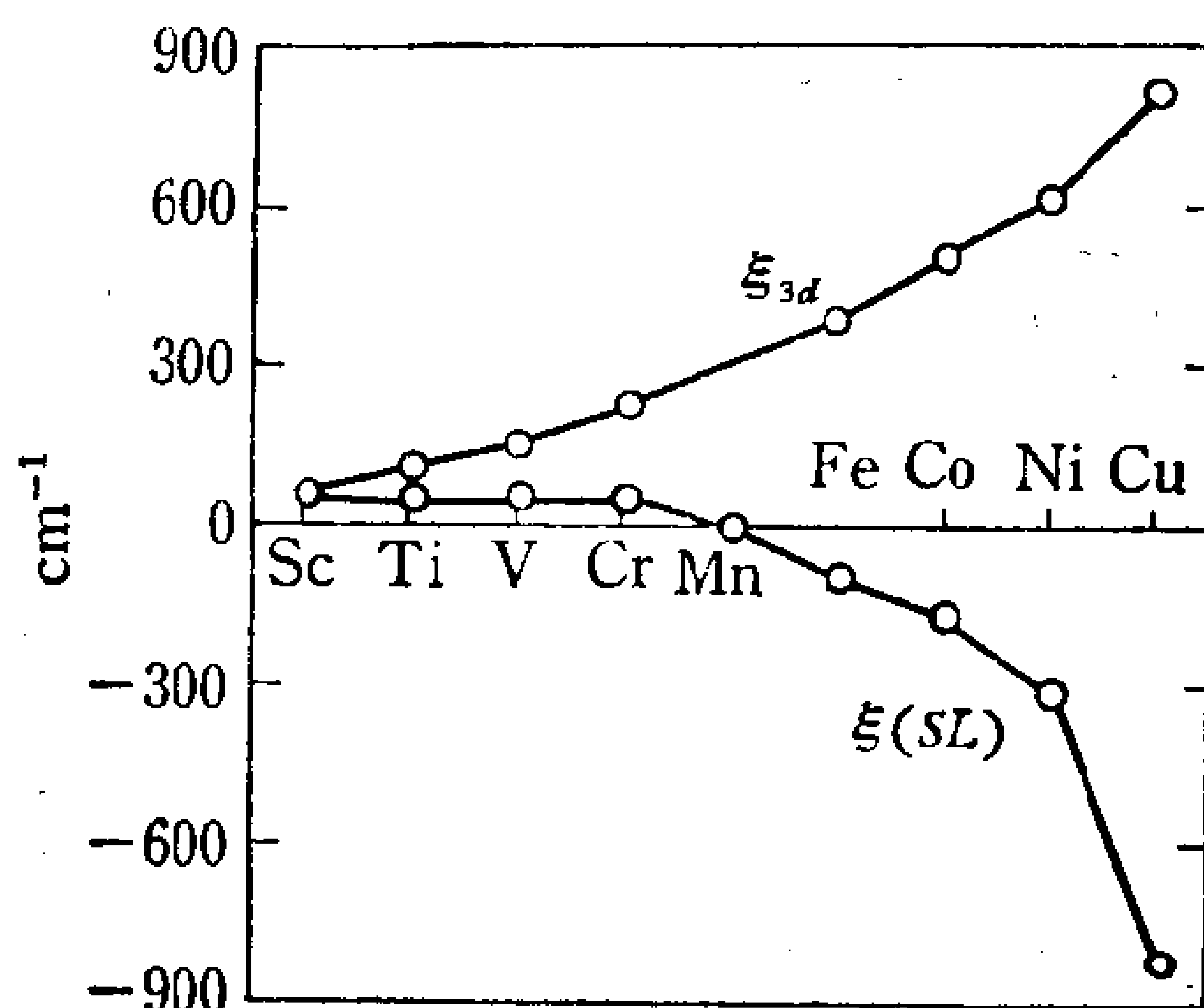


图 4.4-3

§4.5 在外加磁场下能级的分裂

前面介绍了离子在晶体场中能级的分裂，以及计入自旋-轨道耦合后原子或离子的能级的分裂．本节将讨论外加磁场对能级的影响．当有外加磁场时，可把原子磁矩 $\boldsymbol{\mu}$ 和外加磁场 $\boldsymbol{H}_0$ 的相互作用能表示为

$$\hat{H}_{磁}=-\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{H}_0=\frac{e\hbar}{2mc}(\boldsymbol{L}+2\boldsymbol{S})\cdot\boldsymbol{H}_0,$$

式中

$$\boldsymbol{\mu}=\frac{e\hbar}{2mc}(\boldsymbol{L}+2\boldsymbol{S}).\qquad(4.5\text{-}1)$$

如果磁场比较弱，$\hat{H}_{磁}$ 比计入 $\boldsymbol{L}\cdot\hat{\boldsymbol{S}}$ 分裂的不同 J 值的多重能级间的距离小，为了讨论磁场引起的能级分裂，可以采用一级微扰理

论，只考虑 $|JM\rangle$ 态的对角元. 如果磁场 $\boldsymbol{H}_c$ 沿 z 方向，可将上式写成

$$H_{磁} = \frac{e\hbar}{2mc}(L_z + 2S_z)H_{0z}$$

$$= \beta(L_z + g_z S_z)H_{oz}, \tag{4.5-2}$$

式中 $\beta = \dfrac{e\hbar}{2mc}$ 是玻尔磁子，g_z 是 Landé g 因子，对于电子

$$g_z = 2.$$

当在弱场情况下计算微扰算符 $\hat{H}_{磁}$ 在 $|LSJM_J\rangle$ 态的对角矩阵元时，由于 H_{0z} 为常数，而 $\hat{\boldsymbol{L}}$, $\hat{\boldsymbol{S}}$ 的变换性质同矢量算符一致，与上节所述类似，也可以应用 Wigner-Eckart 定理使计算简化.

实际上根据 § 4.2 关于等价算符的讨论，$\hat{\boldsymbol{L}}$ 和 $\hat{\boldsymbol{J}}$ 都是矢量算符，彼此之间是等价的，可建立起

$$\hat{\boldsymbol{L}} = \alpha' \boldsymbol{J}$$

的等价关系. 事实上，设 L_z 与 J_z 可分别用一级不可约张量算符 $\hat{T}^1_0$, $\hat{G}^1_0$ 表示:

$$\hat{L}_z = \hat{T}^1_0, \quad \hat{J}_z = \hat{G}^1_0.$$

因此

$$\langle LSJM|\hat{L}_z|LSJM\rangle = \langle LSJM|\hat{J}_z|LSJM\rangle \frac{\langle J\|L\|J\rangle}{\langle J\|J\|J\rangle}$$

$$= \alpha'\langle LSJM|\hat{J}_z|LSJM\rangle, \tag{4.5-3}$$

$$\alpha' = \frac{\langle J\|L\|J\rangle}{\langle J\|J\|J\rangle}.$$

应用 § 3.10 所举的例子中的方法，很容易求得

$$\langle J\|J\|J\rangle = -[J(J+1)]^{1/2}, \quad \alpha' = -\frac{\langle J\|L\|J\rangle}{[J(J+1)]^{1/2}},$$

而

$$\hat{L}_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{T}^1_{-1} - \hat{T}^1_1), \quad \hat{J}_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{G}^1_{-1} - \hat{G}^1_1),$$

$$\langle LSJM|\hat{L}_x|LSJM\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[\langle LSJM|\hat{T}^1_{-1}|LSJM\rangle$$

$$- \langle LSJM | \hat{T}_1^1 | LSJM \rangle]$$

$$= \frac{\alpha'}{\sqrt{2}} [\langle LSJM | \hat{G}_{-1}^1 | LSJM \rangle - \langle LSJM | \hat{G}_1^1 | LSJM \rangle]$$

$$= \alpha' \langle LSJM | \hat{J}_x | LSJM \rangle.$$

同理

$$\langle LSJM | \hat{L}_y | LSJM \rangle = \alpha' \langle LSJM | \hat{J}_y | LSJM \rangle,$$

即

$$\langle LSJM | \hat{\boldsymbol{L}} | SJM \rangle = \alpha' \langle LSJM | \boldsymbol{J} | LSJM \rangle. \quad (4.5\text{-}4)$$

同样，由于 $\hat{\boldsymbol{S}}$ 也是矢量算符，我们可以建立起

$$\hat{\boldsymbol{S}} = \alpha \hat{\boldsymbol{J}}$$

的等价关系，而

$$\alpha = - \frac{\langle J \| S \| J \rangle}{[J(J+1)]^{1/2}},$$

$$\langle LSJM | \hat{\boldsymbol{S}} | LSJM \rangle = \alpha \langle LSJM | \hat{\boldsymbol{J}} | LSJM \rangle. \quad (4.5\text{-}5)$$

但是

$$\langle LSJM | \hat{\boldsymbol{L}} | LSJM \rangle + \langle LSJM | \hat{\boldsymbol{S}} | LSJM \rangle$$

$$= \langle LSJM | \hat{\boldsymbol{J}} | LSJM \rangle,$$

因此

$$\alpha + \alpha' = 1, \quad \alpha' = 1 - \alpha.$$

α 的具体数值很容易用量子数表示出来．由于 $\hat{\boldsymbol{S}} \to \alpha \hat{\boldsymbol{J}}$，所以

$$\hat{\boldsymbol{J}} \cdot \hat{\boldsymbol{S}} \to \alpha \hat{\boldsymbol{J}} \cdot \hat{\boldsymbol{J}} = \alpha \hat{J}^2.$$

计算上式的对角元，并注意因 $\hat{\boldsymbol{J}} = \hat{\boldsymbol{L}} + \hat{\boldsymbol{S}}$，有

$$\hat{\boldsymbol{J}} \cdot \hat{\boldsymbol{S}} = \frac{1}{2} (\hat{J}^2 + \hat{S}^2 - \hat{L}^2),$$

$$\langle LSJM_J | \alpha \hat{J}^2 | LSJM_J \rangle = \frac{1}{2} \langle LSJM_J | \hat{J}^2 + \hat{S}^2$$

$$- \hat{L}^2 | LSJM_J \rangle,$$

因此

$$\alpha = \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}, \quad (4.5\text{-}6)$$

$$\alpha' = \frac{J(J+1)+L(L+1)-S(S+1)}{2J(J+1)}. \quad (4.5\text{-}7)$$

利用以上各式，$\hat{H}_{磁}$ 的矩阵元

$$\langle LSJM|\hat{H}_{磁}|LSJM\rangle = \beta(LSJM|\hat{L}_z + g_s\hat{S}_z|LSJM)H_{0z}$$

$$= \beta[(1-\alpha)+g_s\alpha]\langle JM|J_z|JM\rangle H_{0z} = g_J\beta M_z H_{0z}. \quad (4.5\text{-}8)$$

取 $g_s = 2$

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (4.5\text{-}9)$$

下面以 C_e^{3+} 的基态为例，计算外磁场的作用. 在此情形下

$$J=\frac{5}{2},\ L=3,\ S=\frac{1}{2},$$

代入式(4.5-9)得

$$g_J = \frac{6}{7}.$$

设外磁场沿 z 方向，$H_{0z}=H$. 对于 $M_J=\pm\frac{1}{2}$ 的双重态，能级分裂后的间隔为

$$\beta\cdot\frac{6}{7}\left(\frac{1}{2}\right)H - \beta\frac{6}{7}\left(-\frac{1}{2}\right)H = \beta\cdot\frac{6}{7}H.$$

如将 M_J 与 $(-M_J)$ 态之间的裂距用 $\beta g_z H$ 表示，则

$$g_z = 2g_J|M_J|,$$

故此时

$$g_z = \frac{6}{7}.$$

对于 $M_J=\pm\frac{3}{2}$ 的双重态，磁场产生的能级分裂为 $\beta\frac{18}{7}H$，即 $g_z=\frac{18}{7}$. 而对 $M_J=\pm\frac{5}{2}$ 的情形，则得到 $g_z=\frac{30}{7}$，能级分裂为 $\beta\frac{30}{7}H$.

如果 $\boldsymbol{H}$ 沿 x 方向，对于 $M_J=\pm\frac{3}{2}$，或 $M_J=\pm\frac{5}{2}$ 的态，对角矩阵元为零，

$$\left\langle \pm\frac{3}{2}\left|J_x\right|\pm\frac{3}{2}\right\rangle = \left\langle \pm\frac{5}{2}\left|J_x\right|\pm\frac{5}{2}\right\rangle = 0.$$

而对于 $M_J = \pm\frac{1}{2}$ 的双重态，虽然对角矩阵元为零，但这两个态之间的矩阵元并不为零，角动量的矩阵元为

$$\left\langle -\frac{1}{2}\left|J_x\right|\frac{1}{2}\right\rangle = \frac{1}{2}\left\langle -\frac{1}{2}\left|J_+ + J_-\right|\frac{1}{2}\right\rangle$$

$$= \frac{1}{2}\left[J(J+1) - M_J(M_J - 1)\right]^{\frac{1}{2}}$$

$$= \frac{3}{2} = \left\langle \frac{1}{2}\left|J_x\right| -\frac{1}{2}\right\rangle.$$

在此情况 $\beta \boldsymbol{H}\cdot(\boldsymbol{L} + 2\boldsymbol{S})$ 的微扰矩阵为

$$g_J\beta H_x \cdot \frac{3}{2}\begin{pmatrix} 0-\varepsilon' & 1 \\ 1 & 0-\varepsilon' \end{pmatrix}.$$

因此，微扰能级为 $\pm\frac{6}{7}\cdot\frac{3}{2}\cdot\beta H = \pm\frac{9}{7}\beta H.$

同样，如把 $|M_J|$ 一样的双重态之间的裂距写成 $\beta g_x H$，则 $g_x = \frac{18}{7}$. 磁场沿 y 方向的情形完全相同. 综合以上讨论以及 § 4.2 的结果，可把对于 C_e^{3+} 在 C_{3h} 对称的晶体场中分裂能级的值和 g 因子列于表 4.5-1.

表 4.5-1

双重态	能量	g_z	$g_x g_y$
M_J			
$\pm\frac{1}{2}$	$-8\alpha + 2\gamma$	$\frac{6}{7}$	$\frac{18}{7}$
$\pm\frac{3}{2}$	$-2\alpha - 3\gamma$	$\frac{18}{7}$	0
$\pm\frac{5}{2}$	$10\alpha + \gamma$	$\frac{30}{7}$	0

综上所述，对于处在晶体场中的顺磁离子，如果晶体场、自旋轨道相互作用以及磁场的作用都同时计入，哈密顿量中的微扰项

可表示为

$$\hat{H}' = V_c + \xi(r)\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}} + \beta H_0\cdot(\hat{\boldsymbol{L}} + 2\hat{\boldsymbol{S}}), \qquad (4.5\text{-}10)$$

零级近似的哈密顿量为式(4.3-1)中的 $\hat{H}$. 后面还将指出，如果要研究超精细结构,还必须计入与核磁矩的相互作用.

§4.6 超精细结构

在前面的讨论中略去了原子核的运动、核子的自旋、核磁矩以及电四极矩对电子能级的影响. 由于原子核的质量比较大，它们的运动对于电子的能量只产生所谓"同位素位移"的影响,这里不予讨论. 但是,实验指出,如果要考虑谱线的超精细结构,则必须计入原子核的磁矩与电子磁矩的相互作用.

4.6.1 磁偶极矩相互作用

(一) 相互作用哈密顿量

在偶极相互作用近似下,相互作用哈密顿量为

$$\hat{H}_{in} = -\boldsymbol{\mu}_I\cdot\boldsymbol{H}_{有效} = -\boldsymbol{\mu}_I\cdot(\boldsymbol{H}_0 + \boldsymbol{H}_J), \qquad (4.6\text{-}1)$$

$\boldsymbol{H}_0$ 是任何外加的场, $\boldsymbol{H}_J$ 是由于具有角动量 $\boldsymbol{J}$ 的电子的运动在原子核处产生的场.

$$\boldsymbol{\mu}_I = \left(\frac{\mu_I}{I}\right)\boldsymbol{I}, \qquad (4.6\text{-}2)$$

式中 μ_I 是原子核的磁矩, $\boldsymbol{I}$ 为原子核的角动量, I 则是核角动量量子数，或称核自旋, $\hat{\boldsymbol{I}}^2$ 的本征值为 $I(I+1)\hbar$. 由于超精细结构能量很小，一般只需要采用一级微扰理论计算微扰算符的对角矩阵元. 与前几节类似，我们仍然利用 Wigner-Eckart 定理来简化矩阵元的计算.

具体地说,由于 $\hat{\boldsymbol{H}}_J$ 是矢量算符,与电子总角动量 $\boldsymbol{J}$ 具有同样的变换性质. 换言之,可建立如下等价算符的关系:

$$\hat{\boldsymbol{H}}_J \to A\hat{\boldsymbol{J}}, \qquad (4.6\text{-}3)$$

$$\hat{\boldsymbol{H}}_J\cdot\hat{\boldsymbol{J}} \to A\hat{\boldsymbol{J}}\cdot\hat{\boldsymbol{J}}.$$

因此，可由上式在 $|JM_J\rangle$ 表象中的对角元计算常数 A：

$$\langle JM_J|\hat{\boldsymbol{H}}_J\cdot\hat{\boldsymbol{J}}|JM_J\rangle = A\langle JM_J|\hat{\boldsymbol{J}}\cdot\hat{\boldsymbol{J}}|JM_J\rangle,$$

$$A = \frac{\langle JM_J|\hat{\boldsymbol{H}}_J\cdot\hat{\boldsymbol{J}}|JM_J\rangle}{J(J+1)}. \tag{4.6-4}$$

首先讨论没有外加磁场，即 $\hat{\boldsymbol{H}}_0=0$ 的情形．式(4.6-1)化为

$$\hat{H}_{in} = -\hat{\boldsymbol{\mu}}_I\cdot\hat{\boldsymbol{H}}_J \rightarrow a\hat{\boldsymbol{I}}\cdot\hat{\boldsymbol{J}}, \tag{4.6-5}$$

其中

$$a = -\frac{\mu_I\langle JM_J|\boldsymbol{H}|_J\cdot\hat{\boldsymbol{J}}|JM_J\rangle}{IJ(J+1)}. \tag{4.6-6}$$

换言之，可以用计算算符 $\hat{\boldsymbol{I}}\cdot\hat{\boldsymbol{J}}$ 的对角元来代替计算电子与核磁矩的相互作用能．如果引入原子体系的总角动量

$$\boldsymbol{F}=\boldsymbol{I}+\boldsymbol{J},$$

则计算 $\hat{H}_{in}$ 对能级的修正就与计算电子的自旋-轨道耦合能量十分类似，在总角动量 $\boldsymbol{F}$ 的表象里计算式(4.6-5)的对角元．由上式得

$$\hat{\boldsymbol{I}}\cdot\hat{\boldsymbol{J}} = \frac{1}{2}(\hat{F}^2-\hat{I}^2-\hat{J}^2), \tag{4.6-7}$$

因此与式 (4.4-28d) 相似，

$$E(nLSJIF) = E_0(nLSJI)+\left(\frac{a}{2}\right)$$
$$\times[F(F+1)-I(I+1)-J(J+1)].$$

能量修正值为

$$\Delta E = \frac{a}{2}[F(F+1)-I(I+1)-J(J+1)], \tag{4.6-8}$$

Landé 间隔定则为

$$E(F)-E(F-1)=aF. \tag{4.6-9}$$

（二）常数 a 的计算

（1）非 S 态电子：把原子核看成是一个磁化球，总核磁矩为 μ_I，对于非 S 态电子，其电子云绝大部分在核外，因此将电子-核之间的磁偶极相互作用能，理解成核磁矩在电子轨道运动与自旋磁矩产生的磁场中获得的能量比较方便．

由式(4.6-6)可见，为了计算 a 必须计算 $\boldsymbol{H}_J\cdot\boldsymbol{J}$，而 $\boldsymbol{H}_J$ 由两部分构成，一是所有电子因其轨道运动在原子核处产生的磁场 $\boldsymbol{H}_{轨道}$，另一是所有这些电子的自旋磁矩在原子核处的磁场 $\boldsymbol{H}_{自旋}$。由电磁理论得

$$\boldsymbol{H}_{轨道}=-\frac{e}{c}\sum_i\frac{\boldsymbol{v}_i\times(-\boldsymbol{r}_i)}{r_i^3}=\frac{e}{mc}\sum_i\frac{\boldsymbol{p}_i\times\boldsymbol{r}_i}{r_i^3}$$

$$=-2\beta\sum\frac{\boldsymbol{l}_i}{r_i^3},\tag{4.6-10}$$

其中 β 是玻尔磁子，$\boldsymbol{p}_i$，$\boldsymbol{l}_i$ 分别为第 i 个非 S 态电子的动量和角动量．而

$$\boldsymbol{H}_{自旋}=2\beta\sum_i\frac{1}{r_i^3}\left[\boldsymbol{s}_i-\frac{3(\boldsymbol{s}_i\cdot\boldsymbol{r}_i)\boldsymbol{r}_i}{r_i^2}\right],\tag{4.6-11}$$

$\boldsymbol{s}_i$ 为第 i 个电子的自旋角动量．于是

$$\boldsymbol{H}_J=\boldsymbol{H}_{轨道}+\boldsymbol{H}_{自旋}=-2\beta\sum_i\frac{1}{r_i^3}$$

$$\times\left[\boldsymbol{l}_i-\boldsymbol{s}_i+\frac{3(\boldsymbol{r}_i\cdot\boldsymbol{s}_i)\boldsymbol{r}_i}{r_i^2}\right],\tag{4.6-12}$$

$$\boldsymbol{H}_J\cdot\boldsymbol{J}=-2\beta\sum_i\frac{1}{r_i^3}\left[\boldsymbol{l}_i-\boldsymbol{s}_i+\frac{3(\boldsymbol{r}_i\cdot\boldsymbol{s}_i)\boldsymbol{r}_i}{r_i^2}\right]\boldsymbol{J}.\tag{4.6-13}$$

对于满壳层，$\sum\limits_i\boldsymbol{l}_i=0$，$\sum\limits_i\boldsymbol{s}_i=0$，从而总角动量 $\boldsymbol{J}=0$，因此对上式没有贡献．如果在满壳层外只有一个非 S 态电子，则可把 $\boldsymbol{H}_J$ 简写为

$$\boldsymbol{H}_J=-\frac{2\beta}{r^3}\left[\boldsymbol{L}-\boldsymbol{S}+\frac{3(\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{s})\boldsymbol{r}}{r^2}\right],\tag{4.6-14}$$

$$\boldsymbol{H}_J\cdot\boldsymbol{J}=-\frac{2\beta}{r^3}\left[\boldsymbol{L}-\boldsymbol{S}+\frac{3(\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{s})\boldsymbol{r}}{r^2}\right]\cdot[\boldsymbol{L}+\boldsymbol{S}].\tag{4.6-15}$$

由于

$$\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{L}=\boldsymbol{r}\cdot(\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{p})=0,$$

$$\boldsymbol{H}_J\cdot\boldsymbol{J}=-\frac{2\beta}{r^3}\left[\hat{L}^2-\hat{S}^2+\frac{3(\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{s})^2}{r^2}\right],\tag{4.6-16}$$

求微扰能即相当于求上式中的算符对所考虑的态的平均．在计算

之前首先证明上式的最后两项互相抵消，为此利用 Dirac 证明的关系式. 如 $\boldsymbol{F}$ 和 $\boldsymbol{G}$ 与自旋算符对易，则

$$(\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{F})(\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{G})=\frac{1}{4}(\boldsymbol{F}\cdot\boldsymbol{G})+\frac{i}{2}[\boldsymbol{S}\cdot(\boldsymbol{F}\times\boldsymbol{G})]. \qquad (4.6\text{-}17)$$

在本情况下 $\boldsymbol{F}=\boldsymbol{G}=\boldsymbol{r}$，因此 $(\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{r})^2=\frac{1}{4}r^2$，而 S^2 的本征值为 $S(S+1)=\frac{3}{4}$. 将以上的值代入式(4.6-16)后最后二项刚好相消，

$$\boldsymbol{H}_J\cdot\boldsymbol{J}=-\frac{2\beta\hat{L}^2}{r^3}, \qquad (4.6\text{-}18)$$

$$(LSJM_J|\hat{\boldsymbol{H}}_J\cdot\hat{\boldsymbol{J}}|LSJM_J)=-2\beta L(L+1)\left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle_{\text{平均}}. \qquad (4.6\text{-}19)$$

代入式(4. 6-6)得

$$a=2\beta\cdot\frac{\mu_I}{I}\frac{L(L+1)}{J(J+1)}\left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle_{\text{平均}}. \qquad (4.6\text{-}20)$$

对于类氢原子

$$\left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle_{\text{平均}}=\frac{1}{a_0^3}\frac{Z^3}{n^3L(L+1)\left(L+\frac{1}{2}\right)}, \qquad (4.6\text{-}21)$$

$a_0=\hbar^2/me^2$ 为玻尔半径，

$$a=\frac{2\beta}{a_0^3}\left(\frac{\mu_I}{I}\right)\frac{Z^3}{n^3\left(L+\frac{1}{2}\right)J(J+1)}. \qquad (4.6\text{-}22)$$

显然，对于多电子原子，一般不能用类氢模型，要用其他比较精确的方法来计算.

(2) S 态电子：以上主要计算了在核外运动的非 S 态电子与核磁矩的相互作用对常数 a 的贡献. 这类电子的单电子波函数在 $r=0$ 附近，即原子核附近的行为与 r^l 成比例，l 为角量子数，因此进入原子核的机会很小. 与此相反，S 电子在原子核处的波函数明显异于零，而且 S 电子的轨道角动量为零，这就使得把 S 电子与原子核矩的磁相互作用，理解成电子的自旋磁矩处在原子核的磁

场中所获得的能量，更有助于常数 a 的计算. 将磁矩为 $\boldsymbol{\mu}$ 的原子核设想为半径为 r_0、具有均匀表面电荷的转动球壳，在球壳内产生的均匀磁场为

$$\boldsymbol{B}_{内} = \frac{2}{r_0^3}\boldsymbol{\mu} = \frac{8\pi}{3V}\boldsymbol{\mu}, \tag{4.6-23}$$

V 是核球的体积. 这个球壳与电子磁矩密度的相互作用能为

$$E = -\int \boldsymbol{B}(\boldsymbol{r}) \cdot \boldsymbol{M}(\boldsymbol{r}) d\tau. \tag{4.6-24a}$$

上式的积分在球外为零，

$$E = -\frac{8\pi}{3V}\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{M}(0)V, \tag{4.6-24b}$$

$$\boldsymbol{M}(0) = -g_s\beta \sum_i |\phi_i(0)|^2 \cdot \boldsymbol{s}_i, \tag{4.6-25a}$$

$|\phi_i(0)|^2$ 为在原点找到第 i 个电子的几率密度. 相互作用能为

$$E = \frac{8\pi}{3} g_s\beta \cdot \sum_i |\phi_i(0)|^2 \boldsymbol{s}_i \cdot \boldsymbol{\mu}. \tag{4.6-26}$$

对于满壳层外只有单个不成对的 S 电子的情形，可形式上将磁相互作用能写成

$$\hat{H}_{in} = a\boldsymbol{I} \cdot \boldsymbol{J} = a\boldsymbol{I} \cdot \boldsymbol{S} \tag{4.6-27a}$$

式中

$$a = \frac{\mu_I}{I}\frac{8\pi}{3} g_s\beta |\phi(0)|^2. \tag{4.6-27b}$$

4.6.2 有外加磁场的情况

此时磁性相互作用能，除包括电子与核磁矩的磁偶极相互作用外，尚需包括电子磁矩 $\boldsymbol{\mu}_e$ 和核磁矩 $\boldsymbol{\mu}_I$ 与外磁场的相互作用能，且 $\boldsymbol{\mu}_e$ 包括轨道磁矩和自旋磁矩两部分. 根据前面的讨论，我们可选择电子的角动量算符 $\hat{\boldsymbol{J}}$ 作为 $\hat{\boldsymbol{\mu}}_e$ 的等价算符

$$\hat{\boldsymbol{\mu}}_e \to -g_J\beta\hat{\boldsymbol{J}} = \left(\frac{\mu_J}{J}\right)\hat{\boldsymbol{J}},$$

式中形式上规定

$$\frac{\mu_J}{J} = -g_J\beta.$$

因此，可将微扰算符写成如下的等价算符 $\hat{H}'_E$，

$$\hat{H}'_E = a\boldsymbol{I}\cdot\boldsymbol{J} - \left(\frac{\mu_J}{J}\right)\boldsymbol{J}\cdot\boldsymbol{H}_0 - \left(\frac{\mu_I}{I}\right)\boldsymbol{I}\cdot\boldsymbol{H}_0. \quad (4.6\text{-}28)$$

计算上式在零级近似波函数间的对角元，即可得出对能量的修正值 ΔE. 在极端情形下，上式可以简化.

(1) 如在弱场情形下，则 $\mu_J H_0 \ll a$. 此时选择原子体系的总角动量表象为 $|IJFM\rangle$，得到能量的修正值为

$$\begin{aligned}\Delta E(IJFM) &= \left(\frac{a}{2}\right)[F(F+1) - I(I+1) \\ &- J(J+1)] - \frac{MH_0}{2F(F+1)}\left\{\left(\frac{\mu_J}{J}\right)[F(F+1)\right. \\ &- I(I+1) + J(J+1)] + \left(\frac{\mu_I}{I}\right)[F(F+1) \\ &\left. + I(I+1) - J(J+1)]\right\}, \end{aligned} \quad (4.6\text{-}29)$$

即 $(2F+1)$ 度简并的态分成 $(2F+1)$ 个等距离的能级.

(2) 在强场极限下 $\mu_J H_0 \gg a$. 此时电子磁矩与磁场的相互作用能量远较与核磁矩的相互作用能为大，但一般仍小于精细结构的能级间距. 在此情形下宜用 $|IJM_IM_J\rangle$ 表象，因此得到能量修正值为

$$\begin{aligned}\Delta E(IJM_IM_J) &= \left\langle IJM_IM_J\right| a\boldsymbol{I}\cdot\hat{\boldsymbol{J}} \\ &- \left(\frac{\mu J}{J}\right)\hat{\boldsymbol{J}}\cdot\boldsymbol{H}_0 - \left(\frac{\mu I}{I}\right)\boldsymbol{I}\cdot\boldsymbol{H}_0\left|IJM_IM_J\right\rangle \\ &= aM_IM_J - H_0\left[\left(\frac{\mu J}{J}\right)M_J + \left(\frac{\mu_I}{I}\right)M_I\right]. \end{aligned} \quad (4.6\text{-}30)$$

4.6.3 电-四极矩相互作用

众所周知，电子与核电荷——质子之间存在静电相互作用，但以往我们略去了质子坐标 $\boldsymbol{r}_n$ 的差异，而近似地认为都处于原点，即设 $r_n = 0$. 现在，我们比较仔细地考虑这一问题，考察质子坐标

对原子能级的影响. 为简单计，只讨论一个电子和一个质子的相互作用. 设电子坐标为 $\boldsymbol{r}_e$，按照电子绕核旋转的经典模型，显然有 $r_e > r_n$，因此可将电子与质子间的静电相互作用能用勒襄德多项式 P_L 展开，

$$\frac{-e^2}{|\boldsymbol{r}_n - \boldsymbol{r}_e|} = \frac{-e^2}{r_e}\sum_L \left(\frac{r_n}{r_e}\right)^L P_L(\cos\omega_{en}), \qquad (4.6\text{-}31)$$

ω_{en} 是 $\boldsymbol{r}_e$ 与 $\boldsymbol{r}_n$ 的夹角. 利用球谐函数，可将上式改写为

$$\frac{-e^2}{|\boldsymbol{r}_n - \boldsymbol{r}_e|} = \frac{-e^2}{r_e}\sum_L \left(\frac{\boldsymbol{r}_n}{\boldsymbol{r}_e}\right)^L \left(\frac{4\pi}{2L+1}\right)\sum_{M=-L}^{L}(-1)^M \times Y_M^L(\omega_n)Y_{-M}^L(\omega_e), \qquad (4.6\text{-}32)$$

ω_n，ω_e 为 $\boldsymbol{r}_n$ 和 $\boldsymbol{r}_e$ 的极角. 很容易证明，$L=0$ 项即一般中心场近似中的库仑相互作用项. 对于 $L=1$ 的项，由于核的电偶极矩为零，也无贡献. 因此，在电子与核子的静电相互作用中，要考虑的项是自 $L=2$ 开始的项，常把 $L=2$ 的项，称为四极矩项. 对于 $L>2$ 的项，由于每一项包含有因子 $\left(\frac{r_n}{r_e}\right)^L$，且 $r_n < r_e$，因此一般贡献很小. 因此，我们只需讨论四极矩项的贡献，并用 H_Q 代表，

$$\hat{H}_Q = e^2\frac{r_n^2}{r_e^3}\frac{4\pi}{5}\sum_{M=-2}^{2}(-1)^M Y_M^2(\omega_n)Y_{-M}^2(\omega_e). \qquad (4.6\text{-}33)$$

如原子系统基态波函数是 $|IJFM\rangle$，则电子-质子四极矩对能量的修正为

$$(IJFM|\hat{H}_Q|IJFM) = e^2\cdot\frac{4\pi}{5}\langle IJFM|\sum_M(-1)^M r_n^2 \cdot Y_M^2(\omega_n)r_e^{-3}Y_{-M}^2(\omega_e)|IJFM\rangle. \qquad (4.6\text{-}34)$$

由于在转动操作下球谐函数 Y_M^L 的变换性质与 L 级不可约张量算符的分量一致，故可以利用(3.10-15)式与式(3.10-20)得

$$\begin{aligned}(IJFM|\hat{H}_Q|IJFM) &= e^2\cdot\frac{4\pi}{5}(-1)^{I+J-F}[(2I+1)(2J+1)]^{1/2} \\ &\times\langle I\|r_n^2Y^2(\omega_n)\|I\rangle \\ &\cdot\langle J\|r_e^{-3}Y^2(\omega_e)\|J)W(IJIJ,F2\rangle,\end{aligned} \qquad (4.6\text{-}35)$$

$W(IJIJ, F2)$ 是 Racah 系数. 利用 Racah 系数的对称性质

$$W(IJIJ, F2) = W(IIJJ, 2F) = 6(-1)^{F-I-J}$$
$$\times \left[\frac{(2J-2)!(2I-2)!}{(2J+3)!(2I+3)!}\right]^{1/2}$$
$$\times \left[C(C+1) - \frac{4}{3}(I+1)I(J+1)J\right],$$

式中 $C = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)$ 即

$$2\boldsymbol{I}\cdot\boldsymbol{J} = F^2 - I^2 - J^2$$

在 $|IJFM\rangle$ 表象中的对角元,极易证明

$$C(C+1) - \frac{4}{3}(I+1)I(J+1)J$$

即为算符

$$\hat{G} = 3(\boldsymbol{I}\cdot\hat{\boldsymbol{J}})^2 + \frac{3}{2}(\hat{\boldsymbol{I}}\cdot\hat{\boldsymbol{J}}) - \hat{I}^2\hat{J}^2$$

在 $|IJFM\rangle$ 表象的对角元. 也就是说, 电四极矩对哈密顿算符的贡献与 $3(\boldsymbol{I}\cdot\hat{\boldsymbol{J}})^2 + \frac{3}{2}(\hat{\boldsymbol{I}}\cdot\hat{\boldsymbol{J}}) - \hat{I}^2\hat{J}^2$ 成正比. 为了计算式(4.6-35)中的双线矩阵元,可以应用 Wigner-Eckart 定理.

在核角动量本征态表象中, $r_n^2 Y_\mu^2$ 的矩阵元满足

$$\langle IM_I + \mu | r_n^2 Y_\mu^2(\omega_n) | IM_I\rangle = A^{I2I}_{\mu+M_I\mu M_I}\langle I\| Y^2(\omega_n) r_n^2 \| I\rangle,$$

因此

$$\langle I\| Y^2(\omega_n) r_n^2 \| I\rangle = \frac{\langle I, M_{I+\mu} | r_n^2 Y_\mu^2(\omega_n) | IM_I\rangle}{A^{I2I}_{\mu+M_I\mu M_I}}.$$

由于双线矩阵元 $\langle I\| r_n^2 Y^2(\omega_n)\| I\rangle$ 应与 μ, M_I 无关,故可取 $\mu = 0$, $M_I = I$, 则

$$A^{I2I}_{\mu+M_I\mu M_I} = A^{I2I}_{I0I} = \frac{3M_I^2 - I(I+1)}{[(2I-1)I(I+1)(2I+3)]^{1/2}}$$
$$= \left[\frac{I(2I-1)}{(I+1)(2I+3)}\right]^{1/2}.$$

通常在原子核理论中,将

$$Q = \frac{1}{e}\int [\rho_n(r_n)]_{M_I=I}(3z_n^2 - r_n^2)d\tau$$

称为核四极矩，$\rho_n(r_n)$ 为质子出现的几率. 由于

$$Y_0^2 = \sqrt{\frac{5}{16\pi}}\frac{3z^2 - r^2}{r^2},$$

可将 Q 写成

$$Q = \frac{1}{e}\left(\frac{16\pi}{5}\right)^{1/2}\int [\rho_n(r_n)]_{M_I=I} r_n^2 Y_0^2(\omega_n) d\tau_n. \qquad (4.6\text{-}36a)$$

Q 具有面积的量纲，它代表当核磁矩都沿 z 方向排列时，核电荷沿 z 方向的伸长. 由于 $\rho_n(r_n) = \phi(r_n)^*\phi(r_n)$，$\phi(r_n)$ 为质子波函数，可将上式中的积分写成在 $M_I = I$ 态的对角矩阵元的形式. 利用前面的讨论，可将 eQ 写成:

$$\begin{aligned} eQ &= \left\langle II\left|\left(\frac{16\pi}{5}\right)^{1/2} r_n^2 Y_0^2(\omega_n)\right|II\right\rangle \\ &= \left(\frac{16\pi}{5}\right)^{1/2} A_{I0I}^{I2I}\langle I\|r_n^2 Y(\omega_n)\|I\rangle \\ &= \left[\frac{16\pi}{5}\frac{I(2I-1)}{(I+1)(2I+3)}\right]^{\frac{1}{2}}\langle I\|r_n^2 Y^2(\omega_n)\|I\rangle. \end{aligned} \qquad (4.6\text{-}36b)$$

类似地可以对电子引进常数 q_J

$$\begin{aligned} eq_J &= \int [\rho_e(r_e)]_{M_J=J}\frac{3z_e^2 - r_e^2}{r_e^5} d\tau_e \\ &= \left[\frac{16\pi}{5}\frac{J(2J-1)}{(J+1)(2J+3)}\right]^{1/2}\langle J\|r_e^{-3} Y^2(\omega_e)\|J\rangle, \end{aligned} \qquad (4.6\text{-}37)$$

q_J 与 Q 均可由实验求得. 将以上二式代入式(4.6-35)后，得到电-四极矩相互作用能为

$$\langle IJFM|H_Q|IJFM\rangle = \frac{e^2 q_J Q}{2I(2I-1)J(2J-1)} \cdot\left[\frac{3}{4}C(C+1) - I(I+1)J(J+1)\right]. \qquad (4.6\text{-}38)$$

第四章习题

1. 计入电子间的静电相互作用，计算组态 $1s\,2p$ 的能级.

2.试写出组态 $npn'p$ 的所有谱项.

3.对组态 nd^2:

(i) 计算所有的谱项;

(ii) 对所有的谱项计算自旋-轨道耦合参量 $\zeta(LS)$

4.证明式(4.1-5).

5.设一稀土离子的 d 电子处于 $m_j=-\frac{3}{2}$ 的状态,试求具有 O_h 对称性的晶体场的矩阵元.

6.某原子有一处于 d 态的价电子,设此原子置于具有 T_d 对称性的晶体环境中:

(i) 不计自旋,该电子的能级简并度如何变化?

(ii) 计入自旋-轨道耦合,且设自旋-轨道分裂远大于晶体场的影响,电子的状态又如何改变?

参 考 文 献

[1] V. Heine, Group Theory in Quantum Mechanics, Pergamon Press, 1960.

[2] E. U. Condon and G. H. Shortley, The Theory of Atomic Spectra, Cambridge University Press, 1957.

[3] Robert S. Knox and A. Gold, Symmetry in the Solid State, W. A. Benjamin, Inc., 1964.

[4] J. C. Slater, Quantum Theory of Atomic Structure, Volume I and II, McGraw-Hill Book Company, Inc., 1960.

[5] Robert D. Cowan, The Theory of Atomic Structure and Spectra, University of California Press, Berkeley and Los Angelos, California, 1981.

[6] Lawrence C. Biedenharm and James D. Louck, The Racah-Wigner Algebra in Quantum Theory, Addison-Wesley Publishing Company, 1981.

[7] L. C. Biedenharm and J. D. Louck, Angular Momentum in Quantum Physics Theory and Application, Addison-Wesley Publishing Company, 1981.

第五章　空间群表示

§5.1　描述转动及平移算符的性质

设有坐标变换

$$x' = R_{11}x + R_{12}y + R_{13}Z + t_1,$$
$$y' = R_{21}x + R_{22}y + R_{23}Z + t_2,$$
$$z' = R_{21}x + R_{22}y + R_{33}Z + t_3. \qquad (5.1\text{-}1)$$

上式可写成 $\boldsymbol{r}' = \alpha\boldsymbol{r} + \boldsymbol{t}$. α 代表一个转动操作，为运算方便起见，可将式(5.1-1)写成

$$\boldsymbol{r}' = \{\alpha|\boldsymbol{t}\}\boldsymbol{r}, \qquad (5.1\text{-}2)$$

算符 $\{\alpha|\boldsymbol{t}\}$ 代表具有转动和平移的操作，这个操作具有下面几个性质：

(1) 如 ε 代表点群的不变操作，则 $\{\varepsilon|\boldsymbol{t}'\}$ 代表纯平移操作，$\{\varepsilon|0\}$ 代表没有平移的不变操作，$\{\alpha|0\}$ 代表只有转动而无平移的操作.

(2) 两个算符的乘积 $\{\alpha|\boldsymbol{t}\}\{\beta|\boldsymbol{t}\} = \{\alpha\beta|\alpha\boldsymbol{t}' + \boldsymbol{t}\}$.

证 $\boldsymbol{r}' = \{\beta|\boldsymbol{t}'\}\boldsymbol{r}$,

$$\boldsymbol{r}'' = \{\alpha|\boldsymbol{t}\}\boldsymbol{r}',$$
$$\boldsymbol{r}'' = \{\alpha|\boldsymbol{t}\}\{\beta|\boldsymbol{t}'\}\boldsymbol{r} = \alpha\boldsymbol{r}' + \boldsymbol{t} = \alpha(\beta\boldsymbol{r} + \boldsymbol{t}'\} + \boldsymbol{t}$$
$$= \alpha\beta\boldsymbol{r} + \alpha\boldsymbol{t}' + \boldsymbol{t} = \{\alpha\beta|\alpha\boldsymbol{t}' + \boldsymbol{t}\}\boldsymbol{r}. \qquad (5.1\text{-}3)$$

从而证明了所要求的关系式.

(3) $\{\alpha|\boldsymbol{t}\}$ 的倒易操作(或逆操作)

$$\{\alpha|\boldsymbol{t}\}^{-1} = \{\alpha^{-1}|-\alpha^{-1}\boldsymbol{t}\}. \qquad (5.1\text{-}4)$$

证 设 $\{\beta|\boldsymbol{t}'\} = \{\alpha|\boldsymbol{t}\}^{-1}$

根据定义

$$\{\beta|\boldsymbol{t}'\}\{\alpha|\boldsymbol{t}\} = \{\beta\alpha|\beta\boldsymbol{t} + \boldsymbol{t}'\} = \{\varepsilon|0\},$$

因此

$$\beta\alpha = \varepsilon, \quad \beta = \alpha^{-1},$$

$$\alpha^{-1}\boldsymbol{t} + \boldsymbol{t}' = 0, \quad \boldsymbol{t}' = -\alpha^{-1}\boldsymbol{t},$$

由此得到

$$\{\alpha|\boldsymbol{t}\}^{-1} = \{\alpha^{-1}|-\alpha^{-1}\boldsymbol{t}\}.$$

(4) 任何一个操作 $\{\alpha|\boldsymbol{a}\}$ 都可写成 $\{\alpha|\boldsymbol{a}_0(\alpha) + \boldsymbol{a}_p(\alpha)\}$，$\boldsymbol{a}_p(\alpha)$ 是沿 α 操作的转轴方向的矢量，$\boldsymbol{a}_0(\alpha)$ 是与 $\boldsymbol{a}_p(\alpha)$ 垂直的矢量. 这个操作可通过坐标变换简化为单纯的转动与沿轴的平移.

证 设坐标原点 O 在转轴上，操作 $\{\alpha|\boldsymbol{a}\}$ 对矢量 $\boldsymbol{r}$ 的作用可描述为 $\boldsymbol{r}' = \{\alpha|\boldsymbol{a}\}\boldsymbol{r}$. 如把坐标原点 O 移动 $\boldsymbol{b}$ 到 O'（如图 5.1-1），则

$$\boldsymbol{r} = \boldsymbol{s} + \boldsymbol{b},$$

$$\boldsymbol{r}' = \boldsymbol{s}' + \boldsymbol{b}.$$

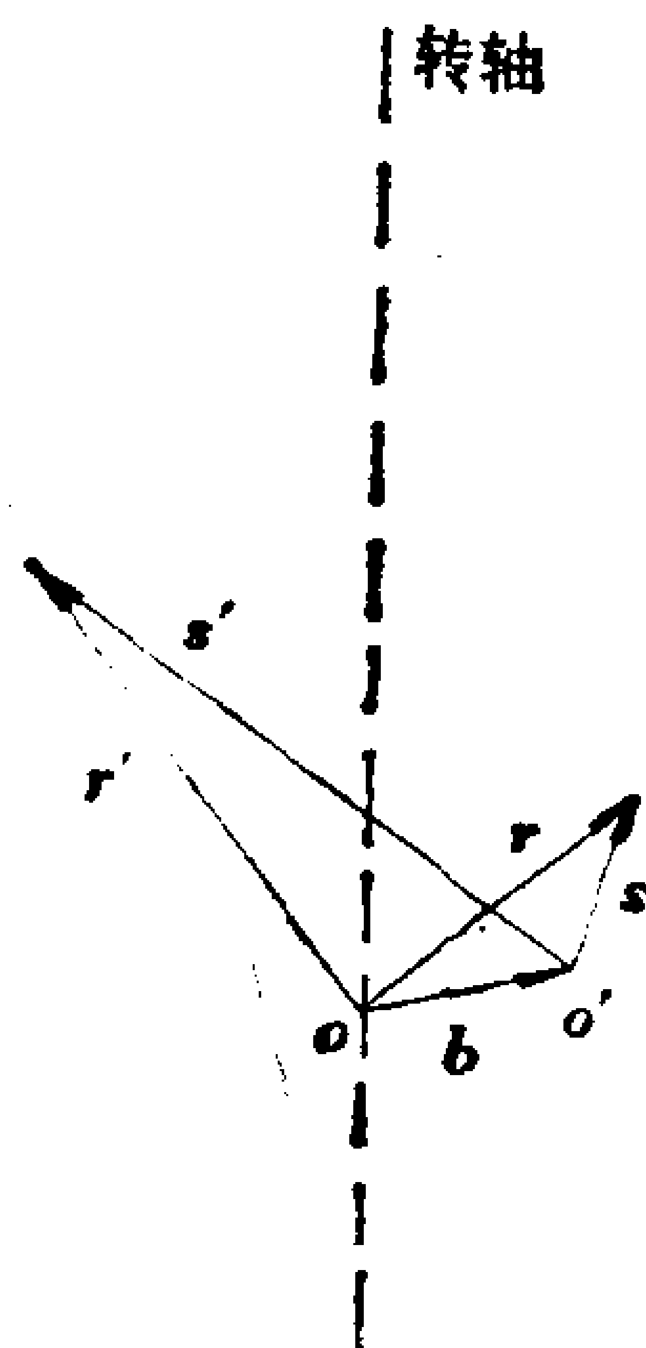


图 5.1-1

因为

$$\boldsymbol{r}' = \{\alpha|\boldsymbol{a}\}\boldsymbol{r},$$

故得

$$\boldsymbol{s}' + \boldsymbol{b} = \{\alpha|\boldsymbol{a}\}(\boldsymbol{s} + \boldsymbol{b}) \tag{5.1-5}$$

$$\boldsymbol{s}' = \alpha\boldsymbol{s} + (\alpha - \varepsilon)\boldsymbol{b} + \boldsymbol{a}.$$

因为 $\boldsymbol{a}_p$ 沿转轴方向，故 $\boldsymbol{b}$ 绕转轴转动 α 角后与 $\boldsymbol{a}_p$ 的夹角不变．所以 $(\alpha - \varepsilon)\boldsymbol{b} \cdot \boldsymbol{a}_p = 0$．由于 $\boldsymbol{a}_0 \cdot \boldsymbol{a}_p = 0$，故可选择 $\boldsymbol{b}$ 使

$$(\alpha - \varepsilon)\boldsymbol{b} = -\boldsymbol{a}_0,$$

从而可将式(5.1-5)写成

$$\boldsymbol{s}' = \alpha\boldsymbol{s} + \boldsymbol{a}_p(\alpha) = \{\alpha|\boldsymbol{a}_p(\alpha)\}\boldsymbol{s}, \qquad (5.1\text{-}6)$$

即通过坐标变换后，任何操作 $\{\alpha|\boldsymbol{a}\}$ 都可以简化为一个单纯的转动及沿转动轴方向的平移．

(5) $\{\alpha|\boldsymbol{t}\}$ 组成群：由于上面的性质，不难证明 $\{\alpha|\boldsymbol{t}\}$ 组成群，这类群具有下述性质：

(a) 转动操作 α 组成群，在晶体中这就是 32 个点群；

(b) 纯平移操作 $\{\varepsilon|\boldsymbol{t}\}$ 也组成群，这个群可以看做是群 $\{\alpha|\boldsymbol{t}\}$ 的不变子群．

根据不变子群的定义，

$$\{\alpha|\boldsymbol{t}\}^{-1}\{\varepsilon|\boldsymbol{t}'\}\{\alpha|\boldsymbol{t}\} = \{\alpha^{-1}|-\alpha^{-1}\boldsymbol{t}\}\{\varepsilon|\boldsymbol{t}'\}\{\alpha|\boldsymbol{t}\}$$
$$= \{\alpha^{-1}|-\alpha^{-1}\boldsymbol{t}\}\{\alpha|\boldsymbol{t} + \boldsymbol{t}'\} = \{\varepsilon|\alpha^{-1}\boldsymbol{t}'\},$$

$\{\varepsilon|\alpha^{-1}\boldsymbol{t}'\}$ 仍是一个平移操作，因此可以看出纯平移群 $\{\varepsilon|\boldsymbol{t}\}$ 是群 $\{\alpha|\boldsymbol{t}\}$ 的不变子群．

§ 5.2 空 间 群

空间群是上节所介绍的群 $\{\alpha|\boldsymbol{t}\}$ 的一种特殊类型，如果 $\{\alpha|\boldsymbol{t}\}$ 的不变子群具有特殊形式 $\{\varepsilon|\boldsymbol{R}_n\}$，$\boldsymbol{R}_n$ 是晶体中的格矢，

$$\boldsymbol{R}_n = n_1\boldsymbol{t}_1 + n_2\boldsymbol{t}_2 + n_3\boldsymbol{t}_3,$$

$\boldsymbol{t}_1, \boldsymbol{t}_2, \boldsymbol{t}_3$ 是三个线性独立的矢量，称为原胞的基矢，n_1, n_2, n_3 是任意整数．

空间群的元素具有下列性质：

(1) 如 $\boldsymbol{R}_n$ 是格矢，$\alpha\boldsymbol{R}_n$ 也是晶体的格矢．根据不变子群的定义，平移群 $\{\varepsilon|\boldsymbol{R}_n\}$ 是群 $\{\alpha|\boldsymbol{t}\}$ 的不变子群，

$$\{\alpha|\boldsymbol{t}\}\{\varepsilon|\boldsymbol{R}_n\}\{\alpha^{-1}|-\alpha^{-1}\boldsymbol{t}\} = \{\varepsilon|\alpha\boldsymbol{R}_n\},$$

因此 $\{\varepsilon|\boldsymbol{R}_n\}$, $\{\varepsilon|\alpha\boldsymbol{R}_n\}$ 属于同一个不变子群,因此 $\alpha\boldsymbol{R}_n$ 也是一个格矢.

(2) 根据 $\alpha\boldsymbol{R}_n$ 和 $\boldsymbol{R}_n$ 都是格矢的要求，可以证明在晶体中的 α 只能是绕某些轴转 60° 或 90° 的整数倍的正当转动与非正当转动. 空间群转动部分所组成的群就是点群.

(3) 空间群 $\{\alpha|\boldsymbol{a}\}$ 中和同一个转动操作相连系的平移操作之间的差是一个格矢,即求证对两个操作 $\{\alpha|\boldsymbol{a}_1(\alpha)\}$, $\{\alpha|\boldsymbol{a}_2(\alpha)\}$, $\boldsymbol{a}_1(\alpha)-\boldsymbol{a}_2(\alpha)=$ 格矢.

证 首先求 $\{\alpha|\boldsymbol{a}(\alpha)\}$ 及 $\{\alpha^{-1}|\boldsymbol{a}'(\alpha^{-1})\}$ 中 $\boldsymbol{a}(\alpha)$ 与 $\boldsymbol{a}'(\alpha^{-1})$ 的关系

$$\{\alpha|\boldsymbol{a}(\alpha)\}\{\alpha^{-1}|\boldsymbol{a}'(\alpha^{-1})\}=\{\varepsilon|\alpha\boldsymbol{a}'(\alpha^{-1})+\boldsymbol{a}(\alpha)\}.$$

由于空间群包含不变子群 $\{\varepsilon|\boldsymbol{R}_n\}$, 因此

$$\alpha\boldsymbol{a}'(\alpha^{-1})+\boldsymbol{a}(\alpha)=\boldsymbol{R}_n,$$

$$\alpha\boldsymbol{a}'(\alpha^{-1})=\boldsymbol{R}_n-\boldsymbol{a}(\alpha). \tag{5.2-1}$$

如果 $\{\alpha|\boldsymbol{a}_1\}$ 同 $\{\alpha|\boldsymbol{a}_2\}$ 是空间群中具有相同转动部分的两个操作，根据群的性质 $\{\alpha|\boldsymbol{a}_1\}^{-1}=\{\alpha^{-1}|-\alpha^{-1}\boldsymbol{a}_1\}$ 也是群的操作. 根据式(5.2-1),如令 $\boldsymbol{a}'(\alpha^{-1})$ 与 $-\alpha^{-1}\boldsymbol{a}_1$ 对应，$\boldsymbol{a}(\alpha)$ 与 $\boldsymbol{a}_2$ 对应，便得到

$$-\boldsymbol{a}_1=\boldsymbol{R}_n-\boldsymbol{a}_2,$$

即

$$\boldsymbol{a}_1-\boldsymbol{a}_2=\text{格矢}. \tag{5.2-2}$$

(4) 空间群操作 $\{\alpha|\boldsymbol{t}\}$ 可以有两种类型:

(I) $\{\alpha|\boldsymbol{R}_n\}$; (II) $\{\alpha|\boldsymbol{R}_n+\boldsymbol{v}_p(\alpha)\}$, $\boldsymbol{v}_p(\alpha)$ 是沿转轴方向的移动，$\boldsymbol{v}_p(\alpha)=\boldsymbol{R}_t/n$, n 是点群操作 α 的阶.

证 如

$$\boldsymbol{t}(\alpha)=\boldsymbol{R}_n+\boldsymbol{v}(\alpha)=\boldsymbol{R}_n+\boldsymbol{v}_p(\alpha)+\boldsymbol{v}_0(\alpha), \tag{5.2-3}$$

可选择坐标使 $\boldsymbol{v}_0(\alpha)=0$, 因此只需要讨论 $\boldsymbol{v}_p(\alpha)$ 的性质. 为保持一般情况,在 $\boldsymbol{t}(\alpha)$ 中仍保留 $\boldsymbol{v}_0$.

设点群操作 α 是 n 阶的，$\alpha^n=\varepsilon$,

$$\{\alpha|\boldsymbol{v}+\boldsymbol{R}_m\}^{n-1}=\{\alpha^{-1}|(n-1)\boldsymbol{v}_p$$

$$+ (\alpha^{n-2} + \alpha^{n-3} + \cdots \varepsilon)\boldsymbol{v}_0 + \boldsymbol{R}_{m'}\}$$
$$\equiv \{\alpha^{-1} | \boldsymbol{a}'(\alpha^{-1})\}.$$

式中 $\boldsymbol{R}_{m'}$ 为格矢. 令 $\boldsymbol{v} + \boldsymbol{R}_m = \boldsymbol{a}(\alpha)$, 由式(5.1-4)得到

$$(n-1)\boldsymbol{v}_p + (\alpha^{n-2} + \alpha^{n-3} + \cdots \varepsilon)\boldsymbol{v}_0$$
$$= -\alpha^{-1}(\boldsymbol{v}_0 + \boldsymbol{v}_p) + \boldsymbol{R}_l.$$

$\alpha^{-1}\boldsymbol{v}_p = \boldsymbol{v}_p$, 上式可写成

$$n\boldsymbol{v}_p + (\varepsilon + \alpha + \cdots \alpha^{n-2} + \alpha^{n-1})\boldsymbol{v}_0 = \boldsymbol{R}_t.$$

令 $\delta \equiv \varepsilon + \alpha + \cdots \alpha^{n-2} + \alpha^{n-1}$, 则具有性质

$$\alpha\delta = \delta, \alpha\delta\boldsymbol{v}_0 = \delta\boldsymbol{v}_0, \ (\alpha - \varepsilon)\delta\boldsymbol{v}_0 = 0.$$

由于 α 一般不等于 ε, 而且由于 $\boldsymbol{v}_0$ 与转轴垂直,故 $\delta\boldsymbol{v}_0$ 也与转轴垂直,若要满足上式则必须 $\delta\boldsymbol{v}_0 = 0$, 从而得到

$$n\boldsymbol{v}_p = \boldsymbol{R}_t \quad 即 \ \boldsymbol{v}_p = \boldsymbol{R}_t/n. \tag{5.2-4}$$

根据上述情况,可将空间群分成两类: 简单空间群与非简单空间群. 前者只包含类型 (I) $\{\alpha|\boldsymbol{R}_n\}$ 的操作,后者则包含类型 (I) 与 (II) 的操作. 根据晶体对称性的要求, $\boldsymbol{R}_n$ 的形式也不是任意的(见下节),可以证明三维空间群具有 230 种,其中有 73 种是简单空间群.

§5.3 布喇菲格子

上节曾指出,平移群是空间群的不变子群. 由于 $\alpha\boldsymbol{R}_n$ 及 $\boldsymbol{R}_n$ 是格矢,可证明操作 α 组成 32 个点群,每个空间群的操作的转动部分对应于某一个点群. 即空间群属于该点群所属的晶类. 知道空间群所属的晶类,就可以讨论晶类的点群操作 α 对于 $\boldsymbol{R}_n$ 的限制,也就是对 $\boldsymbol{t}_1, \boldsymbol{t}_2, \boldsymbol{t}_3$ 的限制.由于反映操作不使 $\boldsymbol{R}_n$ 的形式改变,所以只需讨论包含反映操作 i 的点群对 $\boldsymbol{R}_n$ 的限制即可,也就是只要讨论 S_2, C_{2h}, V_h, C_{4h}, D_{4h}, S_6, C_{6h}, D_{3d}, D_{6h}, T_h, O_h 等对 $\boldsymbol{R}_n$ 的限制. Kittel* 对二维格子的 $\boldsymbol{R}_n$ 作了详细讨论, 在这里我们对

---

* 参见 C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 2nd ed. Wiley & Sons, *New York*, 1956.

三维情况，不再做详细讨论，只列出所得的结果．这样得出的基矢所决定的格子称为布喇菲格子．

（一）S_2 对 $\boldsymbol{R}_n$ 的限制，三斜晶系．

（1）三斜布喇菲格子，Γ_t：

$$\boldsymbol{t}_1 = \boldsymbol{i}t_{11}, \quad \boldsymbol{t}_2 = \boldsymbol{i}t_{21} + \boldsymbol{j}t_{22} + \boldsymbol{k}t_{23},$$
$$\boldsymbol{t}_3 = \boldsymbol{i}t_{31} + \boldsymbol{j}t_{32} + \boldsymbol{k}t_{33}.$$

（二）C_{2h} 对 $\boldsymbol{R}_n$ 的限制，单斜晶系．

（2）单斜布喇菲格子，Γ_m：

$$\boldsymbol{t}_1 = \boldsymbol{i}t_{11}, \quad \boldsymbol{t}_2 = \boldsymbol{j}t_{22}, \quad \boldsymbol{t}_3 = \boldsymbol{j}t_{32} + \boldsymbol{k}t_{33}.$$

（3）单斜底心布喇菲格子，$\Gamma_{m'}$：

$$\boldsymbol{t}_1 = \boldsymbol{i}t_{11} + \boldsymbol{j}t_{12},$$
$$\boldsymbol{t}_2 = \boldsymbol{j}2t_{12},$$
$$\boldsymbol{t}_3 = \boldsymbol{j}t_{32} + \boldsymbol{k}t_{33}.$$

（三）V_h 对 $\boldsymbol{R}_n$ 的限制．正交晶系．

（4）简单正交布喇菲格子，Γ_v：

$$\boldsymbol{t}_1 = \boldsymbol{i}t_{11}, \quad \boldsymbol{t}_2 = \boldsymbol{j}t_{22}, \quad \boldsymbol{t}_3 = \boldsymbol{k}t_{33}.$$

（5）正交底心布喇菲格子，$\Gamma_{v'}$：

$$\boldsymbol{t}_1 = \boldsymbol{i}t_{11}, \quad \boldsymbol{t}_2 = \boldsymbol{j}t_{22} + \boldsymbol{k}t_{23}, \quad \boldsymbol{t}_3 = \boldsymbol{j}t_{22} - \boldsymbol{k}t_{23}.$$

（6）正交体心布喇菲格子，$\Gamma_{v''}$：

$$\boldsymbol{t}_1 = \boldsymbol{i}t_{11} + \boldsymbol{j}t_{12} + \boldsymbol{k}t_{13},$$
$$\boldsymbol{t}_2 = \boldsymbol{j}2t_{12},$$
$$\boldsymbol{t}_3 = \boldsymbol{k}2t_{13}.$$

（7）正交面心布喇菲格子，$\Gamma_{v'''}$：

$$\boldsymbol{t}_1 = \boldsymbol{i}t_{11} + \boldsymbol{j}t_{12}, \quad \boldsymbol{t}_2 = \boldsymbol{j}2t_{12}, \quad \boldsymbol{t}_3 = \boldsymbol{j}t_{12} + \boldsymbol{k}t_{22}.$$

（四）C_{4h} 对 $\boldsymbol{R}_n$ 的限制．四角晶系．

（8）简单四角布喇菲格子，Γ_g：

$$\boldsymbol{t}_1 = \boldsymbol{i}t_{11}, \quad \boldsymbol{t}_2 = \boldsymbol{j}t_{22}, \quad \boldsymbol{t}_3 = \boldsymbol{k}t_{22}.$$

（9）四角体心布喇菲格子，$\Gamma_{g'}$：

$$\boldsymbol{t}_1 = \boldsymbol{i}t_{11} + \boldsymbol{j}t_{12}, \quad \boldsymbol{t}_2 = \boldsymbol{i}t_{11} - \boldsymbol{j}t_{12}, \quad \boldsymbol{t}_3 = \boldsymbol{j}t_{12} + \boldsymbol{k}t_{12}.$$

（五）D_{4h} 对 $\boldsymbol{R}_n$ 的限制．

可以证明，仍得出四角晶系的两种布喇菲格子。

（六）S_6 对 $\boldsymbol{R}_n$ 的限制，六角晶系，三角晶系。

（10）六角布喇菲格子，Γ_h：

$$\boldsymbol{t}_1 = \boldsymbol{i}t_{11}, \quad \boldsymbol{t}_2 = \boldsymbol{j}t_{22}, \quad \boldsymbol{t}_3 = \boldsymbol{j}\frac{t_{22}}{2} + \boldsymbol{k}\frac{\sqrt{3}}{2}t_{22}.$$

（11）三角布喇菲格子，Γ_{rh}：

$$\boldsymbol{t}_1 = \boldsymbol{i}t_{11} + \boldsymbol{j}t_{12}, \quad \boldsymbol{t}_2 = \boldsymbol{j}\frac{3t_{12}}{2} + \boldsymbol{k}\frac{3\sqrt{3}}{2}t_{12},$$

$$\boldsymbol{t}_3 = \boldsymbol{j}\left(-\frac{3}{2}t_{12}\right) + \boldsymbol{k}\frac{3\sqrt{3}}{2}t_{12}.$$

（七）C_{6h} 对 $\boldsymbol{R}_n$ 的限制。

可以证明，仍得到 Γ_h。

（八）D_{3d} 对 $\boldsymbol{R}_n$ 的限制。

仍给出 Γ_h 与 Γ_{rh}。

（九）D_{6h} 对 $\boldsymbol{R}_n$ 的限制。

仍给出 Γ_{rh}。

（十）T_h，O_h 对 $\boldsymbol{R}_n$ 的限制，立方晶系。

（12）简单立方布喇菲格子，Γ_c。

$$\boldsymbol{t}_1 = \boldsymbol{i}t_{11}, \quad \boldsymbol{t}_2 = \boldsymbol{j}t_{11}, \quad \boldsymbol{t}_3 = \boldsymbol{k}t_{11}.$$

（13）面心立方布拉菲格子，$\Gamma_{c'}$：

$$\boldsymbol{t}_1 = \boldsymbol{i}t_{11} + \boldsymbol{j}t_{11}, \quad t_2 = \boldsymbol{j}t_{11} + \boldsymbol{k}t_{11}, \quad \boldsymbol{t}_3 = \boldsymbol{i}t_{11} + \boldsymbol{k}t_{11}.$$

（14）体心立方布喇菲格子，$\Gamma_{c''}$：

$$\boldsymbol{t}_1 = \boldsymbol{i}t_{11} + \boldsymbol{j}t_{11} + \boldsymbol{k}t_{11},$$

$$\boldsymbol{t}_2 = \boldsymbol{i}t_{11} + \boldsymbol{j}t_{11} - \boldsymbol{k}t_{11},$$

$$\boldsymbol{t}_3 = \boldsymbol{i}t_{11} - \boldsymbol{j}t_{11} - \boldsymbol{k}t_{11}.$$

以上共有14种布喇菲格子，分属七个晶系与 32 个晶类，与 32 个点群可以组合成 230 种空间群．230种空间群的推导不属本书范围，在这里就不详细讨论，读者可参考有关的书籍*.

* F. Seitz, *Zeit. f. Krist*, **88**, 433(1934); **90**,289(1935); **91**, 336(1935); **94**, 100(1936).

由基矢可以计算倒格子基矢 $\boldsymbol{b}_1, \boldsymbol{b}_2, \boldsymbol{b}_3$,

$$\boldsymbol{b}_1 = \frac{2\pi \boldsymbol{t}_2 \times \boldsymbol{t}_3}{\boldsymbol{t}_1 \cdot \boldsymbol{t}_2 \times \boldsymbol{t}_3}, \quad \boldsymbol{b}_2 = 2\pi \frac{\boldsymbol{t}_3 \times \boldsymbol{t}_1}{\boldsymbol{t}_1 \cdot \boldsymbol{t}_2 \times \boldsymbol{t}_3},$$

$$\boldsymbol{b}_3 = 2\pi \frac{\boldsymbol{t}_1 \times \boldsymbol{t}_2}{\boldsymbol{t}_1 \cdot \boldsymbol{t}_2 \times \boldsymbol{t}_3}.$$

§ 5.4 纯平移群的不可约表示

用 T 表示空间群不变子群 $\{\varepsilon|\boldsymbol{R}_n\}$，显然平移群是阿贝尔群，所有的操作互相对易，所以每类只有一个元素，类的总数等于群阶．因此，T 的不可约表示总数也等于群阶，故每个不可约表示只能是一维的．在单电子近似下，晶体电子满足薛定谔方程．

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\boldsymbol{r})\right]\psi = E\psi, \qquad (5.4\text{-}1)$$

$V(\boldsymbol{r})$ 代表晶体中的周期性势场．

令 $\hat{P}_T$ 代表与 $\{\varepsilon|\boldsymbol{R}_n\}$ 相对应的算符，哈密顿量 $\hat{H}$ 属群 T，$\hat{P}_T\hat{H} = \hat{H}\hat{P}_T$，因此 ψ 是 T 群的不可约表示的基矢． 由于 T 的不可约表示是一维的，因而

$$\hat{P}_T\psi = C(\boldsymbol{R}_n)\psi, \qquad (5.4\text{-}2)$$

$C(\boldsymbol{R}_n)$ 为与 $\hat{P}_T$ 相对应的操作的不可约表示矩阵．

利用周期性边界条件

$$\{\varepsilon|\boldsymbol{t}_1\}^{N_1} = \{\varepsilon|\boldsymbol{t}_2\}^{N_2} = \{\varepsilon|\boldsymbol{t}_3\}^{N_3} = \{\varepsilon|0\},$$

其中 $\boldsymbol{t}_1, \boldsymbol{t}_2, \boldsymbol{t}_3$ 为三个方向的基矢，N_1, N_2, N_3 是沿晶体基矢方向的原胞数，

$$\boldsymbol{R}_n = n_1\boldsymbol{t}_1 + n_2\boldsymbol{t}_2 + n_3\boldsymbol{t}_3,$$

$$\{\varepsilon|\boldsymbol{R}_n\} = \{\varepsilon|\boldsymbol{t}_1\}^{n_1} \cdot \{\varepsilon|\boldsymbol{t}_2\}^{n_2}\{\varepsilon|\boldsymbol{t}_3\}^{n_3}.$$

由操作 $\{\varepsilon|\boldsymbol{t}_i\}^{n_i}$ $(n_i = 1, 2, \cdots N_i)$ 构成的群，记作 T_i $(i = 1, 2, 3)$ 显然 $T = T_1 \otimes T_2 \otimes T_3$，因此

$$C(\boldsymbol{R}_n) = C(n_1\boldsymbol{t}_1)C(n_2\boldsymbol{t}_2)C(n_3\boldsymbol{t}_3),$$

这里 $C(n_i\boldsymbol{t}_i)$ 为 T_i 群中操作 $\{\varepsilon|\boldsymbol{t}_i\}^{n_i}$ 的不可约表示 $(i = 1, 2, 3)$ $C(\boldsymbol{R}_n)$ 则为 T 群中操作 $\{\varepsilon|\boldsymbol{R}_n\}$ 的不可约表示．因为 $T_1, T_2,$

T_3 都是循环群，由循环群的不可约表示公式可知

$$C(n_i\boldsymbol{t}_i) = \exp\left(i2\pi P_i \frac{n_i}{N_i}\right)$$

$$(i = 1, 2, 3; P_i = 0, 1, \cdots N_i - 1),$$

所以

$$C(\boldsymbol{R}_n) = \exp\left[i2\pi\left(\frac{P_1n_1}{N_1} + \frac{P_2n_2}{N_2} + \frac{P_3n_3}{N_3}\right)\right].$$

如令 $\boldsymbol{k} = k_1\boldsymbol{b}_1 + k_2\boldsymbol{b}_2 + k_3\boldsymbol{b}_3$，则 $\boldsymbol{b}_i (i = 1, 2, 3)$ 是倒格子基矢，满足条件 $\boldsymbol{b}_i \cdot \boldsymbol{t}_j = 2\pi\delta_{ij}$. 如设 $k_i = P_i/N_i (i = 1, 2, 3)$ $P_i = 0, 1, 2\cdots N_i - 1$. 则 $\exp(i\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{t}_1)N_i = \exp[i2\pi P_i] = 1$，因此平移群 $\{\varepsilon|\boldsymbol{R}_n\}$ 的不可约表示是 $C(\boldsymbol{R}_n) = e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}$ 因此在一般情况下

$$\hat{P}_T\psi(\boldsymbol{r}) = e^{i\boldsymbol{k}(n_1\boldsymbol{t}_1+n_2\boldsymbol{t}_2+n_3\boldsymbol{t}_3)}\psi = e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}\psi. \qquad (5.4\text{-}3)$$

由上面的讨论我们得到平移群不可约表示的性质如下:

(1) 平移群的不可约表示是用 $\boldsymbol{k}$ 来标志，不可约表示是

$$\exp(i\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{R}_n),$$

$\boldsymbol{k}$ 有 3 个分量，每个分量的可能值有 N 个，因此不可约表示的数目等于原胞的数目，也就是等于操作 $\{\varepsilon|\boldsymbol{R}_n\}$ 的数目.

(2) 固体中电子的波函数 ψ 是平移群不可约表示的基矢，不可约表示既然用 $\boldsymbol{k}$ 来标志，ψ 也用 $\boldsymbol{k}$ 来标志，因此在后面我们将把 ψ 写成 $\psi_{\boldsymbol{k}}$.

(3) 由固体理论可知，倒格子空间布里渊区 $\boldsymbol{k}$ 的可能值等于原胞数目，平移群不可约表示的 $\boldsymbol{k}$ 值可由布里渊区中的 $\boldsymbol{k}$ 的值来标志.

(4) 如果对一个点群操作 α，$\alpha\boldsymbol{R}_n$ 与 $\boldsymbol{R}_n$ 都是格矢，

$$\boldsymbol{K}_h = h_1\boldsymbol{b}_1 + h_2\boldsymbol{b}_2 + h_3\boldsymbol{b}_3,$$

h_1, h_2, h_3 是整数，则 $\alpha\boldsymbol{R}_n \cdot \boldsymbol{K}_h = 2\pi \cdot$ 整数. 由于 α 的么正性质，$\boldsymbol{R}_n \cdot (\alpha^{-1}\boldsymbol{K}_h) = \boldsymbol{K}_h \cdot (\alpha\boldsymbol{R}_n) = 2\pi \cdot$ 整数. $\alpha^{-1}\boldsymbol{K}_h$ 也是倒格矢. 如果由 $\boldsymbol{R}_n$ 所决定的晶格在某一点群作用下不变，则在倒格子空间(即 $\boldsymbol{k}$ 空间)由 $\boldsymbol{K}_h$ 所决定的倒格子晶格也在同一点群作用下不变. 换句话说，即某晶格的倒格子与该晶格属于同一晶系.

(5) 对某个晶体，电子的哈密顿量属于空间群，因此平移群

T的不可约表示的基矢 ψ_k 应该与空间群不可约表示的基矢有关．本章的下一部分将讨论如何求空间群的不可约表示及其基矢．

这里我们先讨论空间群任何操作对 $\psi_k(\boldsymbol{r})$ 的影响．令

$$R = \{\alpha|\boldsymbol{\alpha}\},$$

$\hat{P}_R$ 是与 R 相应的算符．

在自由电子近似中，ψ_k 可写成平面波 $\exp[i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_h)\cdot\boldsymbol{r}]$ 的线性组合，利用

$$\hat{P}_R f(\boldsymbol{r}) = f(\hat{R}^{-1}\boldsymbol{r}),$$

在一般情况下

$$R = \{\alpha|\boldsymbol{\alpha}\} = \{\alpha|\boldsymbol{\tau}+\boldsymbol{R}_m\},$$

$\boldsymbol{\tau}$ 即式(5.2-4)的 $\boldsymbol{v}_p$，

$$\begin{aligned}
&\hat{P}_R\exp[i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_h)\cdot\boldsymbol{r}]\\
&= \exp\{i(\boldsymbol{k}+\mathbf{K}_h)\cdot[\boldsymbol{\alpha}^{-1}|-\boldsymbol{\alpha}^{-1}(\boldsymbol{\tau}+\boldsymbol{R}_m)]\boldsymbol{r}\}\\
&= \exp[i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_h)\cdot\alpha^{-1}\boldsymbol{r}]\exp[-i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_h)\\
&\quad\cdot\boldsymbol{\alpha}^{-1}(\boldsymbol{\tau}+\boldsymbol{R}_m)],
\end{aligned}$$

对么正矩阵，可以证明

$$\begin{aligned}
&\boldsymbol{k}\alpha^{-1}\cdot\boldsymbol{r} = \alpha\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r},\\
&\hat{P}_R\exp[i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_h)\boldsymbol{r}] = \exp\{i\alpha(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_h)\cdot\boldsymbol{r}\}\\
&\quad\cdot\exp\{-i\alpha(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_h)(\boldsymbol{\tau}+\boldsymbol{R}_m)\}.
\end{aligned}\tag{5.4-4}$$

对简单空间群 $\boldsymbol{\tau}=0$，由于 $\exp[-i\alpha\boldsymbol{K}_h\cdot\boldsymbol{R}_m\}=1$，因此

$$\begin{aligned}
&\hat{P}_R\exp[i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_h)\cdot\boldsymbol{r}] = \exp\{i\alpha(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_h)\cdot\boldsymbol{r}\}\\
&\quad\cdot\exp(-i\alpha\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_m)\}.
\end{aligned}\tag{5.4-5}$$

如 $\boldsymbol{\alpha}=E$，$R=\{\varepsilon|\boldsymbol{R}_m\}$，$\hat{P}_R=\hat{P}_T$ 则

$$\begin{aligned}
&\hat{P}_R\exp[i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_h)\cdot\boldsymbol{r}] = \hat{P}_T\exp[i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_h)\\
&\quad\cdot\boldsymbol{r}] = \exp(-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_m)\exp[i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_h)\cdot\boldsymbol{r}].
\end{aligned}\tag{5.4-6}$$

将此式与式(5.4-3)相比较相差一个符号，由于 $\boldsymbol{R}_m$ 及 $-\boldsymbol{R}_m$ 是相互等价的点，因此符号之差没有关系，两种形式都可采用。

§ 5.5 群的分导表示，Frobenius 定理

5.5.1 分导表示的定义

如果有群G及子群H，$H\subset G$，已知G的不可约表示D，则我们可用这些不可约表示做为子群H的表示，这样得到的H的表示称为D在H中的分导表示D^s. 显然，D^s的特征标与D的特征标相同. 一般说来，这些表示不一定是H的不可约表示，而是可约的. 设Δ_j是H的不可约表示，D_i^s表示G的不可约表示D_i在H中的分导表示，则有

$$D_i^s = \sum_j a_{ij}\Delta_j. \tag{5.5-1}$$

5.5.2 Frobenius 第一定理

Frobenius 第一定理要求

$$a_{ij} = \frac{1}{h}\sum_{\nu_c\in H} h_{\nu_c}\chi_j^{\nu_c *}\chi_i^{\nu}, \tag{5.5-2}$$

h是H的阶，ν是G中类的标记，ν_c是H中类的标记且与ν类相对应，即H中第ν_c类的元素均属于G的第ν类. χ_i^ν是D_i中第ν类的特征标，$\chi_j^{\nu_c}$是Δ_j中第ν_c类的特征标，h_{ν_c}是第ν_c类的阶. $\sum\limits_{\nu_c\in H}$表示对H中所有的类求和.

证 因为 $D_i^s = \sum\limits_j a_{ij}\Delta_j$,

由式(1.6-17)可得

$$a_{ij} = \frac{1}{h}\sum_{R\in H}\chi_j^*(R)\chi_i(R).$$

若R在H中属第ν_c类，在G中属第ν类，用类的特征标代入上式便得到 Frobenius 第一定理，

$$a_{ij} = \frac{1}{h}\sum_{\nu_c\in H} h_{\nu_c}\chi_j^{\nu_c *}\cdot\chi_i^{\nu}.$$

下面我们以群C_{4v}及其子群C_{2v}为例求a_{ij}. 第一章已求得C_{4v}与C_{2v}的特征标，现再列于表 5.5-1 以便对照.

表 5.5-1 C_{4v} 与 C_{2v} 的特征标

C_{4v}	E	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$2C_4$
Γ_1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	−1	−1	1
Γ_3	1	1	1	−1	−1
Γ_4	1	1	−1	1	−1
Γ_5	2	−2	0	0	0

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'
Δ_1	1	1	1	1
Δ_2	1	−1	1	−1
Δ_3	1	1	−1	−1
Δ_4	1	−1	−1	1

由 a_{ij} 的表示式及特征标表可得

$$a_{11}=a_{23}=a_{31}=a_{43}=a_{52}=a_{54}=1,\ 其他\ a_{ij}=0.$$

分导表示的简约为

$$\Gamma_1^s=\Delta_1,\quad \Gamma_2^s=\Delta_3,\quad \Gamma_3^s=\Delta_1,\quad \Gamma_4^s=\Delta_3,\quad \Gamma_5^s=\Delta_2+\Delta_4.$$

5.5.3 Frobenius 第二定理

分导表示简约系数 a_{ij} 满足关系

$$\sum_i a_{ij}\chi_i^\nu=\begin{cases}\displaystyle\sum_{\nu_c\in\nu}\frac{gh_{\nu_c}}{g_\nu h}\chi_j^{\nu_c} & 当第\ \nu\ 类与H有公共元素时,\\ 0 & 当第\ \nu\ 类与H没有公共元素时,\end{cases}\quad(5.5\text{-}3)$$

g 是群G的阶，g_ν 是群G中第 ν 类的阶，$\sum\limits_{\nu_c\in\nu}$ 表示对H中所有与第 ν 类相对应的类求和.

证 由 $a_{ij}=\dfrac{1}{h}\sum\limits_{\nu_c\in H}h_{\nu_c}\chi_j^{\nu_c*}\chi_i^\nu$,

两边乘以 $g_\mu\chi_i^{\mu*}$ 并对所有的表示求和，得

$$\sum_i a_{ij}g_\mu\chi_i^{\mu*}=\frac{1}{h}\sum_{\nu_c\in H}h_{\nu_c}\chi^{\nu_c^*}\sum_i\chi_i^\nu\chi_i^{\mu*}g_\mu.$$

利用特征标的正交关系可得

$$\sum_i g_u a_{ij} \chi_i^{\mu *} = \begin{cases} \frac{1}{h} \sum_{\mu_c \in \mu} h_{\mu_c} \chi_j^{\mu_c^*} g & \text{当第 } \mu \text{ 类与} H \text{有公共元素时,} \\ 0 & \text{当第 } \mu \text{ 类与} H \text{没有公共元素时.} \end{cases}$$

两边取复共轭并把 μ 用 ν 代换,即得到要证的关系式

$$\sum_i a_{ij} \chi_i^{\nu} = \begin{cases} \sum_{\nu_c \in \nu} \frac{g h_{\nu_c}}{g_\nu h} \chi_j^{\nu_c} & \text{当第 } \nu \text{ 类与} H \text{有公共元素时,} \\ 0 & \text{当第 } \nu \text{ 类与} H \text{没有公共元素时.} \end{cases}$$

例 仍以群 C_{4v} 及子群 C_{2v} 为例,令 σ_v 所属的类为第 ν 类,则 $g = 8$, $g_\nu = 2$, $h_{\nu_1} = h_{\nu_2} = 1$. 令 $j = 3$, 式(5.5-3)的左方

$$a_{23}\chi_3^{\nu} + a_{43}\chi_4^{\nu} = -2,$$

式(5.5-3)的右方

$$\sum_{\nu_c} \frac{g h_{\nu_c}}{g_\nu h} \chi_j^{\nu_c} = -2.$$

§5.6 群的诱导表示

5.6.1 定义

设子群 $H \subset G$, g 和 h 分别是 G 和 H 的阶,则

$$G = A_1 H + A_2 H + \cdots + A_{g/h} H.$$

H 的不可约表示为 Δ_j, Δ_j 的基矢为 $\phi_1^j, \phi_2^j \cdots \phi_m^j \cdots$ 以 $\{\phi_m^j\}$ 表示之. 如用 $\hat{A}_\alpha (\alpha = 1, 2, \cdots g/h)$ 对 $\{\phi_m^j\}$ 作用,则构成一组新的基矢 $\{\hat{A}_1 \phi_m^j\}$, $\{\hat{A}_2 \phi_m^j\} \cdots \{\hat{A}_{g/h} \phi_m^j\}$, 以 $\{\hat{A}_\alpha \phi_m^j\}$ 或 $\{\phi_{\alpha m}^j\}$ $(\alpha = 1, 2, \cdots g/h)$ 表示之 $(\phi_{\alpha m}^j \equiv \hat{A}_\alpha \phi_m^j)$, $\hat{A}_\alpha$ 是与 A_α 相应的算符. 通过适当选取 Δ_j 的基矢,并要求不同的基矢间相互正交,则所得的表示 Δ_j^I 称为 Δ_j 在 G 中的诱导表示.

5.6.2 诱导表示 Δ_j^I 的矩阵元

如 A 是 G 的元素, B 是 H 的元素,则

$$\Delta^I(A) = \sum_B \sigma(A, B) \otimes \Delta(B). \tag{5.6-1}$$

$\sigma(A, B)$是一个矩阵，只有当 $A_\alpha^{-1}AA_\beta = B$ 时，矩阵元 $\sigma(A, B)_{\alpha\beta}$ 才不是零，而且取单位数值. 这里为使符号简单起见，对与表示Δ对应的表示矩阵也使用相同的符号 Δ*.

证 根据定义

$$\Delta_j^l(A)_{\alpha m,\beta n} = \int \psi_{\alpha m}^{j*}\hat{A}\psi_{\beta n}^j d\tau = \int (\hat{A}_\alpha\psi_m^j)^*\hat{A}(\hat{A}_\beta\psi_n^j)d\tau$$

$$= \int \psi_m^{j*}\hat{A}_\alpha^{-1}\hat{A}\hat{A}_\beta\psi_n^j d\tau.$$

由于 $A_\alpha^{-1}AA_\beta$ 必为G的元素，总可写成 $A_\gamma B$, $B\in H$, 从而得

$$\Delta_j^l(A)_{\alpha m,\beta n} = \int \psi_m^{j*}\hat{A}_\gamma\hat{B}\psi_n^j d\tau$$

$$= \sum_{n'}\int \psi_m^{j*}\hat{A}_\gamma\psi_{n'}^j d\tau\Delta_j(B)_{n'n}.$$

因为 ψ_m^j 与 $\hat{A}_\gamma\psi_n^j$ 都是表示 Δ_j^l 的基矢，由基矢的正交性要求可知，只有 $A_j = A_1 = E$, 即 $A_\alpha^{-1}AA_\beta = B$ 时，才有

$$\Delta_j^l(A)_{\alpha m,\beta n} = \Delta_j(B)_{mn},$$

否则为零. 对于不同的矩阵元，α, β 的值不同，故能满足上式的 B 也不同，所以

$$\Delta_j^l(A)_{\alpha m,\beta n} = \sum_B \sigma(A, B)_{\alpha\beta}\Delta_j(B)_{mn}, \qquad (5.6\text{-}2)$$

对 B 的求和中至多只有一项的 $\sigma(A, B)_{\alpha\beta} = 1$, 其余均为零，故

$$\Delta_j^l(A) = \sum_B \sigma(A, B)\otimes\Delta_j(B).$$

由于对任何不可约表示 j 上式都成立，因此下标 j 可略去，即得(5.6-1). 如果直接以式 (5.6-1) 构成矩阵 $\Delta^l(A)$, 也可证明这样得到的矩阵组成群，因此可作为群G的表示，从而证明了前面对基矢的正交性要求是合理的.

证 如果

$$\Delta^l(A_1) = \sum_B \sigma(A_1, B)\otimes\Delta(B),$$

---

* 其他地方也有这样的处理. 凡是"表示符号"后跟有含群元素R的括号"(R)"者即为表示矩阵.

$$\Delta^l(A_2)=\sum_{B'}\sigma(A_2,\ B')\otimes\Delta(B'),$$

则

$$\begin{aligned}\Delta^l(A_1)\Delta^l(A_2)&=\sum_{B}\sigma(A_1,\ B)\otimes\Delta(B)\sum_{B'}\sigma(A_2,\ B')\otimes\Delta(B')\\&=\sum_{B}\sum_{B'}[\sigma(A_1,\ B)\sigma(A_2,\ B')]\\&\quad\otimes[\Delta(B)\Delta(B')].\end{aligned}$$

由于

$$[\sigma(A_1,\ B)\sigma(A_2,\ B')]_{\alpha\beta}=\sum_{\gamma}\sigma(A_1,\ B)_{\alpha\gamma}\sigma(A_2,\ B')_{\gamma\beta},$$

只有当 $A_\alpha^{-1}A_1A_\gamma=B$ 同时 $A_\gamma^{-1}A_2A_\beta=B'$ 时上式才不为零，因为 $A_2A_\beta=A_\gamma B'$ 即在陪集 $A_\gamma H$ 中．如果 A_2 与 β 已确定，则 A_2A_β 所处的陪集即 γ 的值也就唯一地确定了．由于此时 A_1，A_2，α，β 都已确定，因而能满足上述要求的 γ 也就确定了，从而 B 与 B' 也被确定了，故对它们的求和中均只有相应的一项不为零．又因为此时 $A_\alpha^{-1}A_1A_2A_\beta=BB'=B''$，故对于确定的 α，β，若上式满足，则 $[\sigma(A_1,\ B)\sigma(A_2,\ B')]_{\alpha\beta}=1$，否则为零，即

$$[\sigma(A_1,B)\cdot\sigma(A_2,\ B')]_{\alpha\beta}=\sigma(A_1A_2,\ BB')_{\alpha\beta},$$

所以

$$[\Delta^l(A_1)\Delta^l(A_2)]\underset{\alpha m,\beta n}{=\!=}\sum_{B''}\sigma(A_1A_2,\ B'')_{\alpha\beta}\otimes\Delta(B'')_{mn}.$$

对 B'' 的求和中至多只有一项的 $\sigma(A_1A_2,\ B'')_{\alpha\beta}=1$，其余均为零．若用 B 代换 B''，便可得

$$\Delta^l(A_1)\Delta^l(A_2)=\sum_{B}\sigma(A_1A_2,\ B)\otimes\Delta(B)=\Delta^l(A_1A_2),$$

即诱导的矩阵和群 G 的元素一一对应，故它们组成群．

例 1 以 C_{4v} 及 C_{2v} 为例，求 $\sigma(A,\ B)$ 及 Δ^l．

$$G=EH+\sigma_dH,$$

σ_d 代表使 xyz 变成 xzy 的操作，为方便起见，在表 5.6-1 中列出各操作对 xyz 的变换性质．

表 5.6-1 C_{4v} 的对称操作

E	xyz	σ_d	xzy
C_2	$x\bar{y}\bar{z}$	σ_d	$x\bar{z}\bar{y}$
σ_v	$x\bar{y}z$	C_4	$x\bar{z}y$
σ_v	$xy\bar{z}$	C_4'	$xz\bar{y}$

$$A = E: \sigma(E, E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \sigma(E, C_2) = 0,$$

$$\sigma(E, \sigma_v) = \sigma(E, \sigma_v') = 0.$$

$$A = C_2: \ \sigma(C_2, E) = \sigma(C_2, \sigma_v) = \sigma(C_2, \sigma_{v'}) = 0$$

$$\sigma(C_2, \ C_2) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

$$A = \sigma_v: \ \sigma(\sigma_v, \ E) = \sigma(\sigma_v, C_2) = 0,$$

$$\sigma(\sigma_v, \sigma_v) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix},$$

$$\sigma(\sigma_v, \sigma_{v'}) = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

$$A = \sigma_{v'}: \ \sigma(\sigma_{v'}, \ E) = \sigma(\sigma_{v'}, C_2) = 0,$$

$$\sigma(\sigma_{v'}, \sigma_v) = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix},$$

$$\sigma(\sigma_{v'}, \sigma_{v'}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

$$A = \sigma_d: \ \sigma(\sigma_d, \ \ E) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \text{ 其他 } \sigma(\sigma_d B) = 0.$$

$$A = \sigma_{d'}: \sigma(\sigma_{d'}, C_2) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \text{ 其他 } \sigma(\sigma_{d'}, B) = 0.$$

$$A = C_4: \ \sigma(C_4\sigma_v) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix},$$

$$\sigma(C_4, \sigma_{v'}) = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \text{其他} = 0.$$

$$A = C_4': \ \sigma(C_4' \sigma_v') = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma(C_4' \sigma_v) = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix},$$

$$\text{其他} = 0$$

由 $\Delta'(A) = \sum\limits_{B \in H} \sigma(A, B) \otimes \Delta(B)$，可以求出由 Δ_1 所诱导的表示为：

$$\Delta_1^l(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \Delta_1^l(C_2) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix},$$

$$\Delta_1^l(\sigma_v) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \Delta_1^l(\sigma_d) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix},$$

$$\Delta_1^l(C_4) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

由 Δ_2 诱导的表示为：

$$\Delta_2^l(\sigma_d) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \Delta_2^l(C_4) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix},$$

$$\Delta_2^l(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \Delta_2^l(C_2) = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix},$$

$$\Delta_2^l(\sigma_v) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

由 Δ_3 诱导的表示为：

$$\Delta_3^l(\sigma_d) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \Delta_3^l(C_4) = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix},$$

$$\Delta_3^l(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \Delta_3^l(C_2) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix},$$

$$\Delta_3^l(\sigma_d) = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

由 Δ_4 诱导的表示为：

$$\Delta_4^l(\sigma_d)=\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix},\quad \Delta_4^l(C_4)=\begin{pmatrix}0 & -1\\ 1 & 0\end{pmatrix},$$

$$\Delta_4^l(E)=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix},\quad \Delta_4^l(C_2)=\begin{pmatrix}-1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix},$$

$$\Delta_4^l(\sigma_v)=\begin{pmatrix}-1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix}.$$

例 2 $G=H+AH+A^2H+\cdots+A^{m-1}H,$

$A^m=B\in H.$

如 Δ_1 是 H 的不可约表示，基矢是 $\psi_1^1\cdots\psi_n^1$，则 Δ_1^l 的基矢是

$\{\hat{A}_\alpha\psi_p^1\}$, $\alpha=0,1,2,\cdots,m-1$, $A_\alpha=A^\alpha$,

$A^0=E$, $p=1,2,\cdots n$.

$$\begin{aligned}\Delta_1^l(B)_{lp,\alpha q}&=\int\psi_p^{1*}\hat{A}^{-l}\hat{B}\hat{A}^\alpha\psi_q^1 d\tau\\&=\int\psi_p^{1*}\hat{A}^{\alpha-l}\hat{A}^{-\alpha}\hat{B}\hat{A}^\alpha\psi_q^1 d\tau\\&=\int\psi_p^{1*}\hat{A}^{\alpha-l}\hat{B}\psi_q^1 d\tau.\end{aligned}$$

因

$$A^{\alpha-l}\cdot B=A^{\alpha-l}\cdot A^m=A^{\alpha-l+m},$$

除非 $\alpha-l=0$，否则 $A^{\alpha-l}\cdot B$ 不在 H 中，

$$\Delta_1^l(B)_{lp,\alpha q}=\delta_{\alpha l}\cdot\Delta_1(B)_{pq}.$$

由上式得到，诱导表示矩阵 $\Delta_1^l(B)$ 即由 m 个 $\Delta_1(B)$ 组成。每个 $\Delta_1(B)$ 是 n 维的，即 $\Delta_1^l(B)$ 是 $n\cdot m$ 维的，

$$\Delta_1^l(B)=\begin{pmatrix}\Delta_1(B) & & & & \\ & \Delta_1(B) & & & \\ & & \ddots & & \\ & & & \ddots & \\ & & & & \Delta_1(B)\end{pmatrix}. \qquad (5.6\text{-}3)$$

对于 A'，A' 不在 H 中，

$$\Delta_1^l(A')_{lp,\alpha q}=\int\psi_p^{1*}\hat{A}^{-l}\hat{A}'\hat{A}^\alpha\psi_q^1 d\tau$$

$$
=\begin{cases}\Delta_1(B')_{pq} & \text{如 } A^{-l}A'A^{\alpha}=B'\in H,\\ 0 & \text{否则}\end{cases}
$$

如 $A'=A$，则当 $A^{-l}AA^{\alpha}=A^{\alpha+1-l}=B$ 时

$$
\Delta_1^l(A)_{lp,\alpha q}=\Delta_1(B)_{pq},
$$

因此当 $\alpha=m-1$，$l=0$ 时 $A^{\alpha+1-l}=B$，以及 $\alpha=0$，$l=1$ 或一般情况即 $l=\alpha+1$ 时 $A^{\alpha+1-l}=E$，

$$
\Delta_1^l(A)=\begin{pmatrix} 0 & 0 & \cdots\cdots & \Delta_1(B)\\ \Delta_1(E) & 0 & \cdots\cdots & 0\\ 0 & \Delta_1(E) & \cdots\cdots & 0\\ \vdots & \vdots & \cdots\cdots & \vdots\\ 0 & 0 & \cdots\Delta_1(E) & 0\end{pmatrix}. \qquad (5.6\text{-}4)
$$

例(1)的结果显然也可以由本例的结果导出.

§5.7 诱导表示的特征标，Frobenius 互易原理

5.7.1 诱导表示的特征标

$$
\chi^{I(\Delta)}(A)=\begin{cases}\dfrac{g}{hg_{\nu}}\sum\limits_{\nu_c\in\nu}h_{\nu_c}\chi_{\Delta}^{\nu_c} & \text{当第 }\nu\text{ 类与}H\text{有公共元素时},\\ 0 & \text{当第 }\nu\text{ 类与}H\text{没有公共元素时},\end{cases} \qquad (5.7\text{-}1)
$$

式中 g 是群 G 的阶，h 是子群 H 的阶，g_{ν} 是群 G 中元素 A 所属的第 ν 类的阶，该类中处于 H 内的元素在 H 中分属以 ν_c 标记的各类，第 ν_c 类的阶为 h_{ν_c}，此类的特征标为 $\chi_{\Delta}^{\nu_c}$，求和遍及第 ν 类在 H 中分属的所有类.

证

$$
\chi^{I(\Delta)}(A)=\frac{1}{g_{\nu}}\sum_{A\in\nu}\chi^{I(\Delta)}(A)=\frac{1}{g_{\nu}}\sum_{A\in\nu}\sum_{B\in H}
$$

$$
\times\sum_{\alpha=1}^{g/h}\sum_{m}\sigma(A,B)_{\alpha\alpha}\Delta(B)_{mm},
$$

其中求和 $\sum\limits_{A\in\nu}$ 遍及第 ν 类的所有元素．由于

$$\sum_{m}\Delta(B)_{mm}=\chi_{\Delta}(B),$$

$$\sum_{A\in\nu}A_{a}^{-1}AA_{a}=\sum_{A\in\nu}A,$$

因此如 B 与 A 同属第 ν 类，则得

$$\sum_{A\in\nu}\sigma(A,B)_{\alpha\alpha}=1,$$

否则为零，即

$$\sum_{\alpha}\sum_{A\in\nu}\sigma(A,B)_{\alpha\alpha}=\begin{cases}g/h & \text{当 } B \text{ 是第 } \nu \text{ 类的元素时,}\\ 0 & \text{其他情形,}\end{cases}$$

$$\chi^{I(0)}(A)=\begin{cases}\dfrac{1}{g_{\nu}}\sum\limits_{B\in\nu}g/h\chi_{\Delta}(B)=\dfrac{g}{hg_{\nu}}\sum\limits_{\nu_c\in\nu}h_{\nu_c}\chi_{\Delta}^{\nu_c} \\ \qquad \text{当第 } \nu \text{ 类与 } H \text{ 有公共元素时,}\\ 0 \qquad \text{当第 } \nu \text{ 类与 } H \text{ 没有公共元素时.}\end{cases}$$

例 求 C_{2v} 各不可约表示在 C_{4v} 的诱导表示的特征标．由 Δ_1 诱导的表示的特征标为

$$\chi^{I(\Delta_1)}(E)=2,\quad \chi^{I(\Delta_1)}(C_2)=2,\quad \chi^{I(\Delta_1)}(\sigma_v)=2,$$

同理可得

$$\chi^{I(\Delta_2)}(E)=2,\quad \chi^{I(\Delta_2)}(C_2)=2,\quad \chi^{I(\Delta_2)}(\sigma_v)=0,$$

$$\chi^{I(\Delta_3)}(E)=2,\quad \chi^{I(\Delta_3)}(C_2)=2,\quad \chi^{I(\Delta_3)}(\sigma_v)=-2,$$

$$\chi^{I(\Delta_4)}(E)=2,\quad \chi^{I(\Delta_4)}(C_2)=-2,\chi^{I(\Delta_4)}(\sigma_v)=0.$$

5.7.2 Frobenius 互易原理

在一般情况，由子群 H 的不可约表示 Δ_j 所诱导的表示 Δ_j^I 是可约的．设 D_i 是群 G 的不可约表示，Δ_j^I 可依 D_i 作如下的简约：

$$\Delta_j^I=\sum_{i}b_{ji}D_i.$$

如 D_i^s 是群 G 的不可约表示 D_i 在子群 H 的分导表示，它也可依 H 的不可约表示作简约：

$$D_i^{\prime} = \sum_j a_{ij}\Delta_j.$$

Frobenius 互易原理要求

$$a_{ij} = b_{ji}. \qquad (5.7\text{-}2)$$

证 令 χ_j^I 和 χ_i 分别表示 Δ_j^I 和 D_i 的特征标,则

$$\chi_j^I(A) = \sum_i b_{ji}\chi_i(A) \quad A \in G$$

由式(5.7-1)并设 A 属于第 ν 类可得

$$\sum_i b_{ji}\chi_i^{\nu} = \begin{cases} \sum\limits_{\nu_c \in \nu} \dfrac{g h_{\nu_c}}{g_\nu h} \cdot \chi_j^{\nu_c} & \text{当第 } \nu \text{ 类与} H \text{有公共元素时,} \\ 0 & \text{当第 } \nu \text{ 类与} H \text{没有公共元素时.} \end{cases}$$

与式(5.5-3)比较得

$$\sum_i b_{ji}\chi_i^{\nu} = \sum_i a_{ij}\chi_i^{\nu}.$$

两边乘以 $g_\nu \chi_{i'}^{\nu *}$ 并对所有的类求和,得

$$\sum_i b_{ji} \sum_\nu g_\nu \chi_{i'}^{\nu *}\chi_i^{\nu} = \sum_i a_{ij} \sum_\nu g_\nu \chi_{i'}^{\nu *}\chi_i^{\nu}.$$

由不可约表示特征标的正交关系得

$$b_{ji'} = a_{i'j}, \quad \text{即} \quad b_{ji} = a_{ij}.$$

例 仍用群 C_{4v} 与子群 C_{2v}, 求 Δ_j^I 的简约.

由 Frobenius 互易原理有

$$b_{11} = a_{11}, \quad b_{32} = a_{23}, \quad b_{34} = a_{43}, \quad b_{13} = a_{31}, \quad b_{25} = a_{52}, \quad b_{45} = a_{54}.$$

由 § 5.5 例中所得的 a_{ij}, 可以求得

$$\Delta_1^I = D_1 \oplus D_3, \quad \Delta_3^I = D_2 \oplus D_4, \quad \Delta_2^I = D_5, \quad \Delta_4^I = D_5.$$

由于求子群的不可约表示比较容易,因此常用诱导的方法,从某个群G的子群的不可约表示诱导出群G的表示. 例如在简单空间群的情况,点群是空间群的子群,因此下面将看到,我们将由点群的不可约表示诱导出空间群的不可约表示.为了达到这个目的,首先要讨论诱导表示是不可约的条件.

§ 5.8 诱导表示的不可约性

设子群 $H \subset G$, $B_r \in H$, $r = 1, 2, \cdots h$.

$$G = A_1H + A_2H + \cdots A_{g/h}H.$$

H的不可约表示 Δ_j 的基矢 $\psi_1^j, \psi_2^j, \cdots \psi_m^j \cdots$,以 $\{\psi_m^j\}$ 表示。诱导表示 Δ_j^l 的基矢为 $\{\hat{A}_\alpha \psi_m^j\}\left(\alpha = 1, 2, \cdots \frac{g}{h}\right)$. 设 $\{\hat{A}_\alpha \psi_m^j\}$ 所决定的子空间为 S_α. 本节将证明 Δ_j^l 是不可约表示的条件是

$$\sum_{\xi} \chi_\alpha^{lj*}(\xi)\chi_\beta^{lj}(\xi) = 0 \quad \alpha \neq \beta, \tag{5.8-1a}$$

ξ 是元素集合 $\{A_\alpha B_r A_\alpha^{-1}\}$ 及 $\{A_\beta B_r A_\beta^{-1}\}(r = 1, 2, \cdots h)$的公共元素. $\chi_\alpha^{lj}(\xi)$ 是子空间 S_α 对 ξ 的特征标的贡献,即

$$\chi_\alpha^{lj}(\xi) = \sum_m \int (\hat{A}_\alpha \psi_m^j)^* \hat{\xi} (\hat{A}_\alpha \psi_m^j) d\tau. \tag{5.8-1b}$$

证 设 R是G的元素,由群的基本原理可知,如果 Δ_j^l 的特征标 χ_j^l 满足下式

$$\sum_R \chi_j^{l*}(R)\chi_j^l(R) = g \quad g \text{ 是} G \text{的阶}, \tag{5.8-2}$$

则 Δ_j^l 为不可约表示.

由于

$$\chi_j^l(R) = \sum_\alpha \sum_m \int (\hat{A}_\alpha \psi_m^j)^* \hat{R} (\hat{A}_\alpha \psi_m^j) d\tau,$$

利用式 (5.8-1b),上式可写为

$$\chi_j^l(R) = \sum_\alpha \chi_\alpha^{lj}(R),$$

所以

$$\sum_R \chi_j^{l*}(R)\chi_j^l(R) = \sum_R \sum_\alpha \sum_\beta \chi_\alpha^{l*}(R)\chi_\beta^l(R)$$

$$= \sum_R \sum_\alpha |\chi_\alpha^{lj}(R)|^2 + \sum_R \sum_\alpha \sum_{\beta \neq \alpha} \chi_\alpha^{lj*}(R)\chi_\beta^{lj}(R). \tag{5.8-3}$$

因为

$$\chi_\alpha^{lj}(R) = \sum_m \Delta_j^l(R)_{\alpha m, \alpha m}$$

$$= \sum_m \sum_{r=1}^{h} \sigma(R, B_r)_{\alpha\alpha} \cdot \Delta_j(B_r)_{mm},$$

而

$$\sum_R A_\alpha^{-1} R A_\alpha = \sum_R R,$$

其中当然包括H的所有元素 $B_r (r = 1, 2, \cdots h)$

所以

$$\sum_R \chi_\alpha^{l_j}(R) = \sum_{r=1}^{h} \sum_m \Delta_j(B_r)_{mm} = \sum_r \chi_j(B_r),$$

$$\sum_{\alpha=1}^{g/h} \sum_R |\chi_\alpha^{l_j}(R)|^2 = \sum_\alpha \sum_r |\chi_j(B_r)|^2$$

$$= \frac{g}{h} h = g. \qquad (5.8\text{-}4)$$

由式(5.8-2)、(5.8-3)和(5.8-4)得到 Δ_j^l 是不可约表示的条件为

$$\sum_R \sum_\alpha \sum_{\beta \neq \alpha} \chi_\alpha^{l_j^*}(R) \chi_\beta^{l_j}(R) = 0, \qquad (5.8\text{-}5)$$

而 $\chi_\alpha^{l_j*}(R) \cdot \chi_\beta^{l_j}(R)$ 的非零条件要求

$$A_\alpha^{-1} R A_\alpha = B_r,$$

同时

$$A_\beta^{-1} R A_\beta = B_{r'} \ (\alpha \neq \beta, r = 1, 2, \cdots h, r' = 1, 2 \cdots h),$$

即要求

$$R = A_\alpha B_r A_\alpha^{-1} = A_\beta B_{r'} A_\beta^{-1}.$$

可见,只有元素集合 $\{A_\alpha B_r A_\alpha^{-1}\}$ 与 $\{A_\beta \cdot B_r \cdot A_\beta^{-1}\}$ $(r = 1, 2 \cdots h)$ 的公共元素 ξ 才使 $\chi_\alpha^{l_j^*}(\xi) \chi_\beta^{l_j}(\xi) \neq 0$, 所以

$$\sum_R \chi_\alpha^{l_j^*}(R) \chi_\beta^{l_j}(R) = \sum_\xi \chi_\alpha^{l_j^*}(\xi) \chi_\beta^{l_j}(\xi),$$

其中求和遍及所有的公共元素.

当 $\sum_\xi \chi_\alpha^{l_j^*}(\xi) \chi_\beta^{l_j}(\xi) = 0 \ (\alpha \neq \beta)$ 时,式(5.8-5)成立. 这便证明了 Δ_j^l 是不可约表示的条件(5.8-1a)式.

§ 5.9 正则子群的共轭表示

5.9.1 共轭表示的定义

如果H是群G的正则子群(即不变子群), Δ_j 和 $\Delta_{j'}$ 是H的两

个不可约表示，D^j 和 $D^{j'}$ 是相应的表示矩阵，A 是 G 的某个元素，若对 H 的任一元素 $B_r(r=1,2,\cdots h)$ 均能满足

$$D^j(A^{-1}B_rA)=D^{j'}(B),$$

则把 Δ_j 和 $\Delta_{j'}$ 称为相对于 G 的共轭表示．显然，共轭表示具有传递性，即如果 Δ_j 和 $\Delta_{j'}$，$\Delta_{j'}$ 和 $\Delta_{j''}$ 互为共轭表示，则 Δ_j 和 $\Delta_{j''}$ 也互为共轭表示．

例 1 C_{2v} 中的 Δ_2 和 Δ_4 是相对于 C_{4v} 的共轭表示．

令 $A=C_4$，$B_1=E$，$A^{-1}B_1A=E$，$D^2(E)=D^4(E)$；

$B_2=C_2$，$A^{-1}B_2A=C_2$，$D^2(C_2)=D^4(C_2)$；

$B_3=\sigma_v$，$A^{-1}B_3A=\sigma_{v'}$，$D^2(\sigma_{v'})=D^4(\sigma_v)$；

$B_4=\sigma_{v'}$，$A^{-1}B_4A=\sigma_v$，$D^2(\sigma_v)=D^4(\sigma_{v'})$．

因此，Δ_2 和 Δ_4 是相对于 C_{4v} 的共轭表示．

例 2 平移群 T 的不可约表示 $\boldsymbol{k}_1$ 与 $\alpha\boldsymbol{k}_1$ 是共轭表示（$\alpha\boldsymbol{k}_1$ 与 $\boldsymbol{k}_1$ 不等价）．

令 $\{\alpha|\boldsymbol{a}\}$ 是空间群的操作，对平移群元素 $\{\varepsilon|\boldsymbol{R}_n\}$，不可约表示 $\boldsymbol{k}_1$ 的表示矩阵．

$$D^{\boldsymbol{k}_1}[\{\varepsilon|\boldsymbol{R}_n\}]=e^{i\boldsymbol{k}_1\cdot\boldsymbol{R}_n}.$$

设 $A=\{\alpha|\boldsymbol{a}\}$，$B_n=\{\varepsilon|\boldsymbol{R}_n\}$，

$$A^{-1}B_nA=\{\alpha^{-1}|-\alpha^{-1}\boldsymbol{a}\}\{\varepsilon|\boldsymbol{R}_n\}\{\alpha|\boldsymbol{a}\}=\{\varepsilon|\alpha^{-1}\boldsymbol{R}_n\},$$

$$D^{\boldsymbol{k}_1}[\{\varepsilon|\alpha^{-1}\boldsymbol{R}_n\}]=e^{i\alpha\boldsymbol{k}_1\cdot\boldsymbol{R}_n}=D^{\alpha\boldsymbol{k}_1}[\{\varepsilon|\boldsymbol{R}_n\}].$$

若 $\alpha\boldsymbol{k}_1\neq\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_h$，$\boldsymbol{K}_h$ 为倒格矢，即不等价的不可约表示 $\boldsymbol{k}_1$ 与 $\alpha\boldsymbol{k}_1$ 是相对于空间群的共轭表示．

5.9.2 轨道，波矢星

不变子群中互为共轭的不等价的不可约表示组成轨道，轨道中不可约表示的数目称为轨道的阶．例如 C_{2v} 的 Δ_2 与 Δ_4 组成相对于 C_{4v} 的轨道．

在平移群中相对于空间群互为共轭的不等价的不可约表示组成波矢星，波矢星中不可约表示的数目称为波矢星的阶（或支）．

下面举例说明不同空间群的波矢星．

表 5.9-1 简立方布里渊区中的特殊点

$\boldsymbol{k}$	符 号	不等价 $\alpha\boldsymbol{k}$ 的数目（轨道的阶）	使 $\boldsymbol{k}$ 不变的操作
$(0, 0, 0)$	Γ	1	属 O_h 的所有 48 个操作
$(0, 0, k_z)$ $0<k_z<\pi/a$	Δ	6	属 C_{4v} 的 8 个操作
(k_1, k_1, k_1) $0<k_1<\pi/a$	Λ	8	属 C_{3v} 的 6 个操作
$(k_1, k_1, 0)$ $0<k_1<\pi/a$	Σ	12	属 C_{2v} 的 4 个操作
$\left(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, k_z\right)$ $0<k_z<\pi/a$	T	6	属 C_{4v} 的 8 个操作
$\left(k_1, k_1, \frac{\pi}{a}\right)$ $0<k_1<\pi/a$	S	12	属 C_{2v} 的 4 个操作
$\left(k_x, \frac{\pi}{a}, 0\right)$ $0<k_x<\pi/a$	Z	12	属 C_{2v} 的 4 个操作
$\left(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right)$	R	1	属 O_h 的所有 48 个操作
$\left(\frac{\pi}{a}, 0, 0\right)$	X	3	属 D_{4h} 的 16 个操作
$\left(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, 0\right)$	M	3	属 D_{4h} 的 16 个操作

(1) 简立方 O_h^1：这是一个简单空间群．下面讨论不同 $\boldsymbol{k}$ 值的波矢星．

(a) 布里渊区的一般点．α 有 48 个，所有的 48 个 $\alpha\boldsymbol{k}$ 都不等价，即波矢星有 48 支．

(b) 在对称平面上的一般点与特殊对称点的轨道的阶．

表 5.9-1 列出了对简立方晶体有特殊对称点的不等价的波矢，这些知识以及最后一栏中使 $\boldsymbol{k}$ 不变的操作在下面的讨论中都要用到．

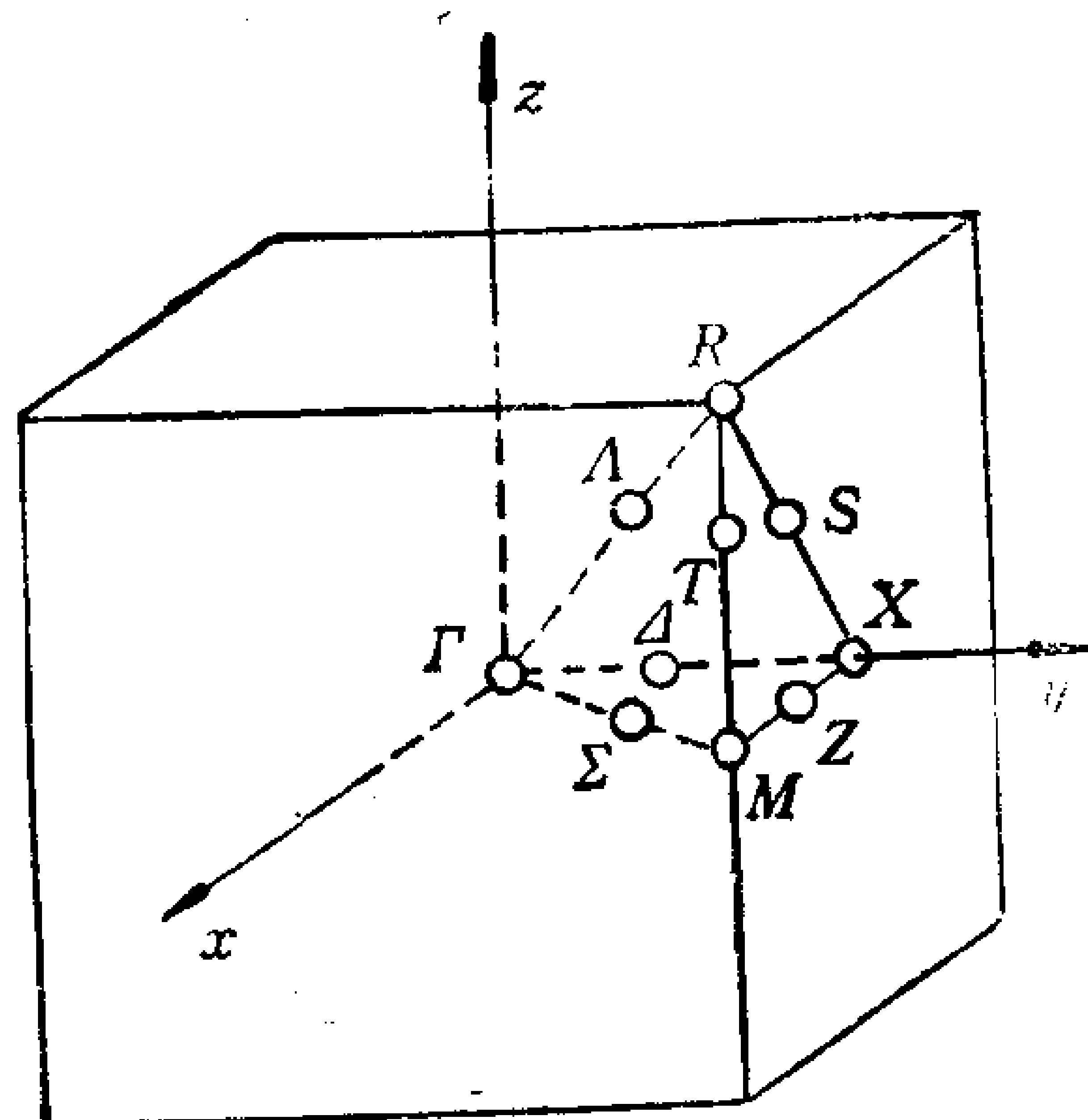


图 5.9-1　简立方晶格的布里渊区

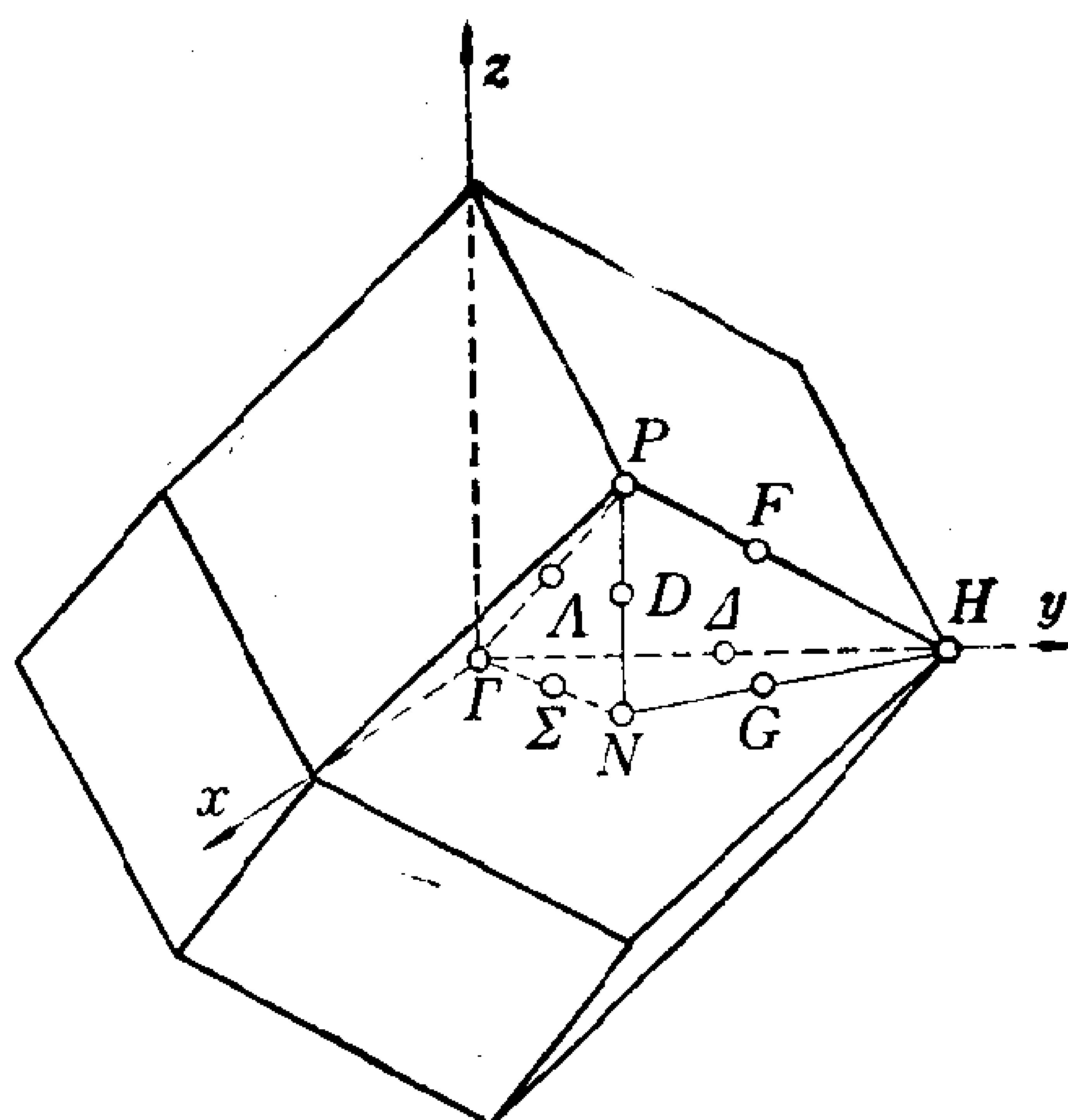


图 5.9-2　体心立方晶格的布里渊区

(2) 体心立方格子 O_h^9(简单空间群):

$$\boldsymbol{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}), \quad \boldsymbol{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{i}),$$

$$\boldsymbol{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}).$$

(a) 一般点. 对于在布里渊区内波矢为 $\boldsymbol{k}$ 的一般点,不等价的 $\alpha\boldsymbol{k}$ 有 48 个.

表 5.9-2　体心立方布里渊区中的特殊点

$\boldsymbol{k}$	符　号	不等价 $\alpha\boldsymbol{k}$ 的数目(轨道的阶)	使 $\boldsymbol{k}$ 不变的操作
$\frac{\pi}{a}(2-\delta, \delta, \delta)$ $0<\delta<1$	F	8	属 C_{3v} 群的 6 个操作
$\left(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right)$	P	2	属 T_d 群的 24 个操作
$\left(\frac{2\pi}{a}, 0, 0\right)$	H	1	属 O_h 的 48 个操作
$\left(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, k_z\right)$ $0<k_z<\pi/a$	D	12	属 C_{2v} 的 4 个操作

(b) 有特殊对称性的点的轨道的阶.

表 5.9-2 列出了 O_h^9 所特有的特殊对称点的轨道的阶,至于和简立方相同的点,就不再列出.

(3) 面心立方晶格 O_h^5(简单空间群): 倒格矢

$$\boldsymbol{b}_1=\frac{2\pi}{a}(-\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}),\quad \boldsymbol{b}_2=\frac{2\pi}{a}(\boldsymbol{i}-\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}),$$

$$\boldsymbol{b}_3=\frac{2\pi}{a}(\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}-\boldsymbol{k}).$$

一般点与有特殊对称点(如 Γ, Λ, Δ, Σ 诸点)的不等价的 $\alpha\boldsymbol{k}$ 数,以及使 $\boldsymbol{k}$ 不变的操作与简立方及体心立方晶格相同. 表 5.9-3

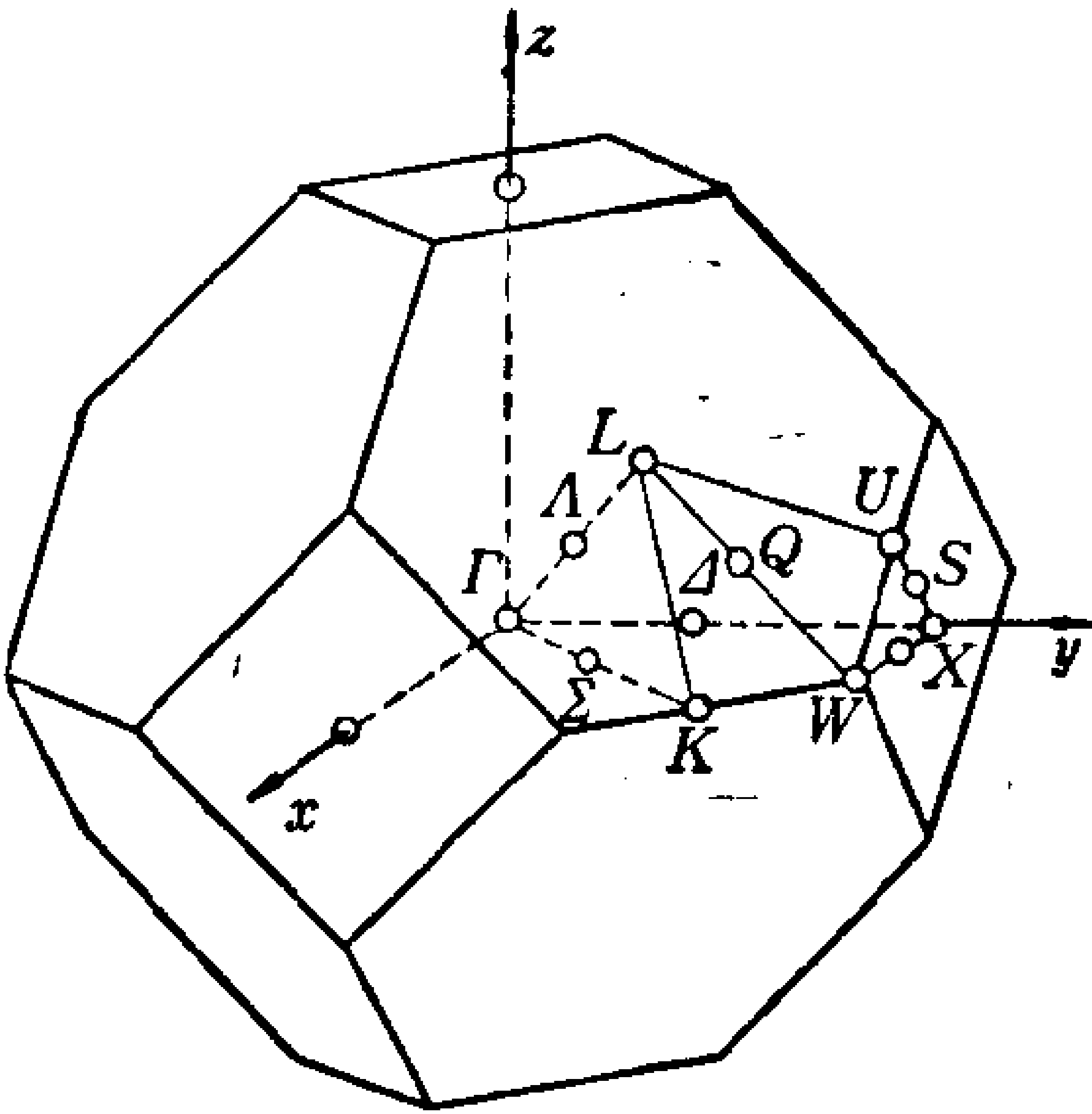


图 5.9-3 面心立方晶格的布里渊区

表 5.9-3 面心立方布里渊区中的特殊点

$\boldsymbol{k}$	符 号	不等价 $\alpha\boldsymbol{k}$ 的数目(轨道的阶)	使 $\boldsymbol{k}$ 不变的操作
$\left(\frac{2\pi}{a},0,0\right)$	X	3	属 D_{4h} 的 16 个操作
$\left(\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a}\right)$	L	4	属 D_{3d} 的 12 个操作
$\left(\frac{2\pi}{a},0,\frac{\pi}{a}\right)$	W	6	属 D_{2d} 的 8 个操作
$\left(\frac{2\pi}{a},0,k_z\right)$	Z	12	属 C_{2v} 的 4 个操作

列出了 O_h^5 所特有的特殊点的轨道的阶.

(4) 闪锌矿结构 T_d^2(简单空间群): 倒格矢和面心立方结构相同. 由于点群 T_d 只有 24 个操作, 因此对布里渊区(与面心立方同)的一般点,不等价的 $\alpha\boldsymbol{k}$ 有 24 个. 表 5.9-4 列出了有特殊对称点的轨道的阶与使 $\boldsymbol{k}$ 不变的操作.

表 5.9-4 闪锌矿结构布里渊区中的特殊点

$\boldsymbol{k}$	符号	不等价 $\alpha\boldsymbol{k}$ 的数目(轨道的阶)	使 $\boldsymbol{k}$ 不变的操作
$(0,0,0)$	Γ	1	属 T_d 的 24 个操作
$\left(\frac{2\pi}{a},0,0\right)$	X	3	属 D_{2d} 的 8 个操作
$\left(\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a}\right)$	L	4	属 C_{3v} 的 6 个操作
(k,k,k)	Λ	4	属 C_{3v} 的 6 个操作
$(k_x,0,0)$ $0<k_x<\frac{2\pi}{a}$	Δ	6	属 C_{2v} 的 4 个操作
$(k,k,0)$ $0<k<\frac{\pi}{a}$	Σ	12	属 C_s 的 2 个操作
$\left(\frac{2\pi}{a},0,\frac{\pi}{a}\right)$	W	6	属 S_4 的 4 个操作

(5) 金刚石结构 O_h^7: O_h^7 是非简单的空间群, 基矢与倒格矢和面心立方晶体相同. 在空间群 $\{\alpha|\boldsymbol{R}_n+\boldsymbol{\tau}\}$ 中,如 α 属 T_d 群, $\{\alpha|\boldsymbol{R}_n+\boldsymbol{\tau}\}$ 中的 $\tau=0$ 如 α 属 O_h 群中与 T_d 群不同的元素, 则

$$\boldsymbol{\tau}=\frac{a}{4}(\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}).$$

在布里渊区的一般点,不等价的 $\alpha\boldsymbol{k}$ 有 48 个. 有特殊对称点的不等价的 $\alpha\boldsymbol{k}$ 数目与面心立方晶格相同,这里不再重复. 至于使 $\boldsymbol{k}$ 不变的操作,下面还要详细讨论,这里也不再列出了.

(6) 六角密积 D_{6h}^4 (非简单空间群): 这种晶格属六角晶格,

表 5.9-5　六角结构布里渊区中的特殊点

$\boldsymbol{k}$	符号	不等价 $\alpha\boldsymbol{k}$ 的数目（轨道的阶）	使 $\boldsymbol{k}$ 不变的操作
$(0, 0, 0)$	Γ	1	属 D_{6h} 的 24 个操作
$\left(0, 0, \frac{1}{c}\right)\pi$	A	1	属 D_{6h} 的 24 个操作
$\left(0, \frac{2}{\sqrt{3}a}, \frac{1}{c}\right)\pi$	L	3	属 D_{2h} 的 8 个操作
$\left(0, \frac{2}{\sqrt{3}a}\ \ 0\right)\pi$	M	3	属 D_{2h} 的 8 个操作
$\left(\frac{2}{\sqrt{3}a}, \frac{2}{\sqrt{3}a}, \frac{1}{c}\right)\pi$	H	2	属 D_{3h} 的 12 个操作
$\left(\frac{2}{\sqrt{3}a}, \frac{2}{\sqrt{3}a}, 0\right)\pi$	K	2	属 D_{3h} 的 12 个操作
$\left(0, 0, \frac{k}{c}\right)\pi$ $0<k<1$	Δ	2	属 C_{6v} 的 12 个操作
$\left(0, \frac{2k}{\sqrt{3}a}, 0\right)2\pi$ $0<k<1$	Σ	6	属 C_{2v} 的 4 个操作
$\left(0, \frac{2k}{\sqrt{3}a}, \frac{1}{c}\right)\pi$ $0<k<1$	R	6	属 C_{2v} 的 4 个操作
$\left(\frac{2k}{\sqrt{3}a}, 0, \frac{1}{c}\right)\pi$ $0<k<1$	S	6	属 C_{2v} 的 4 个操作
$\left(\frac{2k}{\sqrt{3}a}, 0, 0\right)\pi$ $0<k<1$	T	6	属 C_{2v} 的 4 个操作
$\left(\frac{2}{\sqrt{3}a}, \frac{2}{\sqrt{3}a}, \frac{k}{c}\right)\pi$ $0<k<1$	P	4	属 C_{3v} 的 6 个操作
$\left(0, \frac{2}{\sqrt{3}a}, \frac{k}{c}\right)\pi$ $0<k<1$	U	6	属 C_{2v} 的 4 个操作

表 5.9-6　纤维锌矿结构布里渊区中的特殊点

符　　号	不等价的 $\alpha\boldsymbol{k}$ 数	使 $\boldsymbol{k}$ 不变的操作
Γ	1	属 C_{6v} 的 12 个操作
A	1	属 C_{6v} 的 12 个操作
L	3	属 C_{2v} 的 4 个操作
M	3	属 C_{2v} 的 4 个操作
H	2	属 D_3 的 6 个操作
K	2	属 D_3 的 6 个操作
Δ	1	属 C_{6v} 的 12 个操作
Σ	6	属 C_2 的两个操作
R	6	属 C_2 的两个操作
S	6	属 C_2 的两个操作
T	6	属 C_2 的两个操作
P	2	属 D_3 的 6 个操作
U	3	属 C_{2v} 的 4 个操作

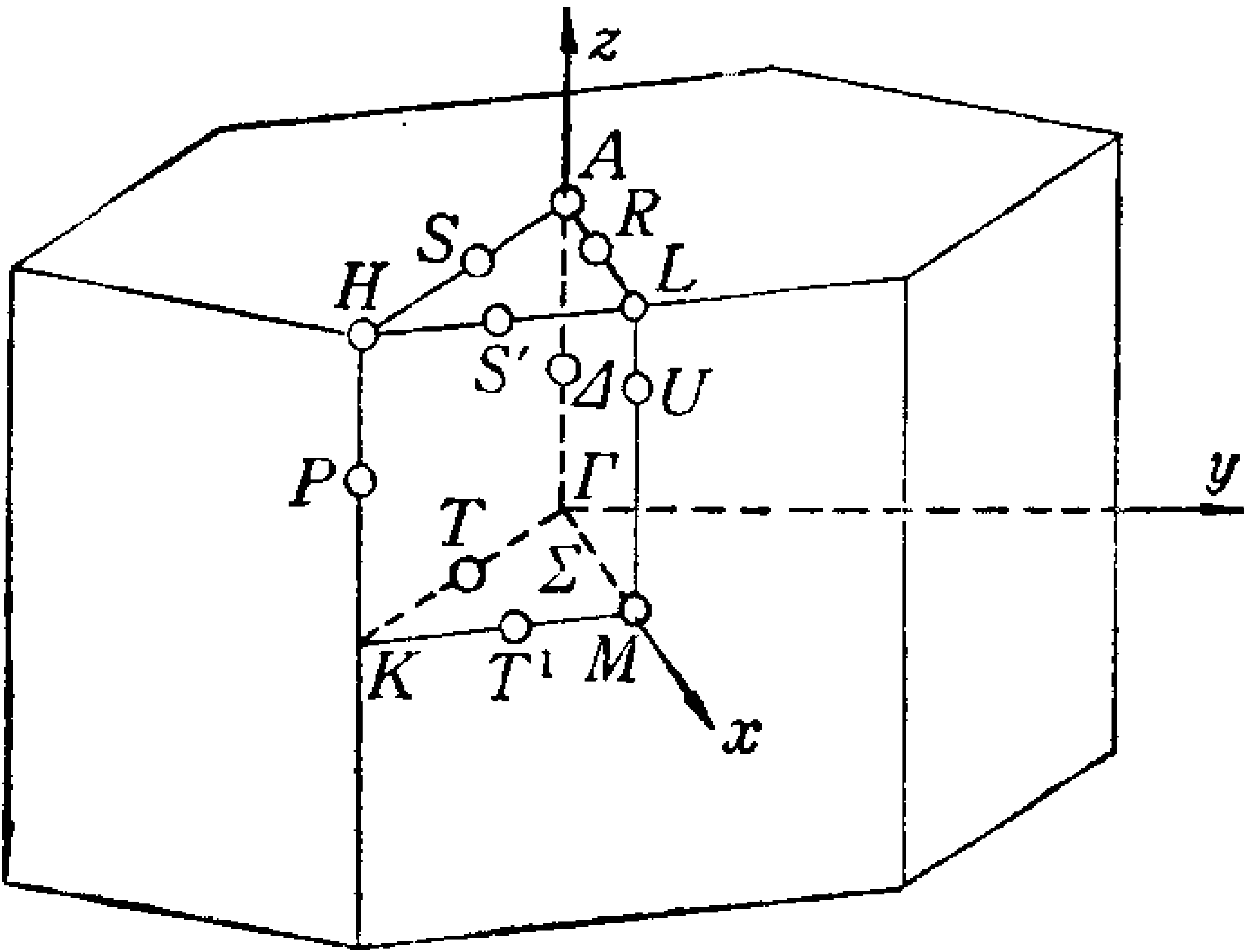


图 5.9-4　六角结构的布里渊区

可将基矢写成

$$\boldsymbol{t}_1 = c\boldsymbol{k}, \quad \boldsymbol{t}_2 = \boldsymbol{i}a, \quad \boldsymbol{t}_3 = \frac{a}{2}(\boldsymbol{i} + \sqrt{3}\,\boldsymbol{j});$$

相应的倒格矢是

$$\boldsymbol{b}_1 = \frac{2\pi}{c}\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\left(\boldsymbol{i} - \frac{\boldsymbol{j}}{\sqrt{3}}\right),\ \boldsymbol{b}_3 = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{2}{\sqrt{3}}\boldsymbol{j}\right).$$

点群操作是属 D_{6h} 的操作．图 5.9-4 画出相应的布里渊区．对一

般点，不等价的 $\alpha\boldsymbol{k}$ 有 24 个.

表 5.9-5 列出了对特殊对称点不等价的 $\alpha\boldsymbol{k}$ 数以及使 $\boldsymbol{k}$ 不变的操作.

应该注意，在这个表中以及在前面的一些表内属同一点群的使 $\boldsymbol{k}$ 不变的操作，由于波矢 $\boldsymbol{k}$ 的位置的不同，并不一定是相同的.

(7) 纤维锌矿 C_{6v}^4 非简单空间群：基矢，倒格子基矢以及操作中 $\{\alpha|\boldsymbol{R}_n+\boldsymbol{\tau}\}$ 的 $\boldsymbol{\tau}$ 也与六角密积相同，布里渊区中对称点的符号与波矢位置与六角密积也相同．对一般点不等价的波矢 $\alpha\boldsymbol{k}$ 的数目是 12．表 5.9-6 列出了对称点的不等价的 $\alpha\boldsymbol{k}$ 的数目以及使 $\boldsymbol{k}$ 不变的操作.

5.9.3 共轭表示基矢之间的关系

如 $\Delta_1, \Delta_2, \cdots\Delta_f$ 是正则子群H的属同一轨道的不可约表示，$D^1, D^2, \cdots, D^f$ 是相应的表示矩阵，B 是H的任一元素，则有

$$D^p(B)=D^1(A_p^{-1}BA_p),\quad p=1,2,\cdots f,\quad A_p\in G.$$

若 $\{\psi_m^1\}$ 是 Δ_1 的基矢，则 $\{\hat{A}_p\cdot\psi_m^1\}$ 可作为 Δ_p 的基矢.

证

$$D^p(B)_{mn}=D^1(A_p^{-1}BA_p)_{mn}=\int\psi_m^1\hat{A}_p^{-1}\hat{B}\hat{A}_p\psi_n^1d\tau$$
$$=\int(\hat{A}_p\psi_m^1)^*\hat{B}(\hat{A}_p\psi_n^1)d\tau,$$

故可取 $\{\hat{A}_p\psi_m^1\}$ 作为 Δ_p 的基矢.

同理可知，对于任意两个互为共轭的表示 Δ_j 和 $\Delta_{j'}$ 便有

$$D^j(A^{-1}BA)=D^{j'}(B),\quad A\in G.$$

若 $\{\psi_m^j\}$ 是 Δ_j 的基矢，则 $\{\hat{A}\psi_m^j\}$ 可作为 $\Delta_{j'}$ 的基矢.

5.9.4 正则子群与共轭表示的关系

设正则子群H的元素为 $B_1, B_2, \cdots B_r, \cdots B_h$，$A$ 为群G的任一元素．令 $A^{-1}B_rA=B_r'$，$r=1,2,\cdots h$，则 B_r' 与 B_r 对应，故元素 $B_r'(r=1,2,\cdots h)$ 构成H的共轭子群 H'，$H'=A^{-1}HA$．由于 H' 与H同构，H的不可约表示 Δ_j 也可作 H' 的不可约表示，

只是表示矩阵的相应元素必须相互对应．设 Δ_j 的表示矩阵为 D^j，则要求 $D^j(B_r') = D^j(B_r)$．又由于 H 是正则子群，B_r' 仍是 H 中的元素（即 $H' = H$）．设 $B_r' = B_q$，作为群 H 的表示矩阵则有 $D^j(B_q) = D^j(B_r')$．当然该表示矩阵是不可约的，故必对应于 H 的某一个不可约表示．如果这个不可约表示与 Δ_j 不等价，设为 $\Delta_{j'}$，即 $D^{j'}(B_q) = D^j(B_r)$，则 Δ_j 和 $\Delta_{j'}$ 便是相对于 G 的共轭表示；或者这个不可约表示与 Δ_j 等价，这种情形将在下节讨论．总之，对 G 的所有元素而言，从其中某些元素可得到 Δ_j 的共轭表示，从另外的元素则得到与 Δ_j 等价的表示．

§5.10 第二类小群

为了便于讨论如何求得空间群的不可约表示，本节先介绍第二类小群及其有关性质．

5.10.1 定义

设 Δ_i 是群 G 的正则子群 H 的某个不可约表示，$D^i(B)$ 是具体的表示矩阵，如果群 G 中有元素 A，对 H 中的任意元素 B 均能使 $D^i(A^{-1}BA)$ 等价于 $D^i(B)$，用如下符号表示之：

$$D^i(A^{-1}BA)\cdot\equiv\cdot D^i(B),\ B\in H,\ A\in G, \qquad (5.10\text{-}1)$$

则可以证明，所有满足上式要求的元素 A 的集合组成群，称为群 G 相对于 Δ_i 的第二类小群，用 $L^{\rm II}(\Delta_i)$ 代表．

式(5.10-1)说明，如 A 为第二类小群 $L^{\rm II}(\Delta_i)$ 的元素，

$$A\in L^{\rm II}(\Delta_i),$$

则在正则子群 H 的不可约表示 Δ_i 中，元素 $B'=A^{-1}BA$ 与元素 B 具有相同的特征标．这样，如令 $D^i(A^{-1}BA) = D'^i(B)$，且设 D^i 的基矢为 $\{\phi_\mu^i\}$，则式 (5.10-1) 表明，建立在 $\{\phi_\mu^i\}$ 上的 $D^i(B)$ 与建立在基矢 $\{\hat{A}\phi_\mu^i\}$ 上的 $D'^i(B)$ 是等价的，具有相同的特征标，因为

$$D^i(B)_{\mu\nu} = \int \phi_\mu^{i*}\hat{B}\phi_\nu^i\,d\tau,$$

$$D^i(A^{-1}BA)_{\mu\nu} = \int \psi_\mu^{i*} \hat{A}^{-1} \hat{B} \hat{A} \psi_\nu^i \, d\tau$$

$$= \int (\hat{A}\psi_\mu^i)^* \hat{B} (\hat{A}\psi_\nu^i) d\tau$$

$$= D'^i(B)_{\mu\nu}. \tag{5.10-2}$$

如果 Δ_i 是一维的，则式(5.10-1)变成

$$D^i(A^{-1}BA) = D'^i(B) = D^i(B). \tag{5.10-3}$$

此时，由式(5.10-2)可见，满足

$$\hat{A}\psi_\mu = e^{i\theta}\psi_\mu \tag{5.10-4}$$

的元素 A 组成第二类小群，上式中 θ 为某实常数.

不难看出，对不变子群 H 而言，由于同类元素的特征标相同，H 中的所有元素都满足第二类小群定义的要求，即 H 必在 $L^{\text{II}}(\Delta_i)$ 中，也是 $L^{\text{II}}(\Delta_i)$ 的正则子群. 通常将商群 $L^{\text{II}}(\Delta_i)/H$ 称为第一类小群.

例 点群 O 的第二类小群. 点群 O 具有 24 个元素，可分如下五类:

E: E;
xyz

$3C_2$: A_6 A_{17} A_{19}
$x\bar{y}\bar{z}$, $\bar{x}\bar{y}z$, $\bar{x}y\bar{z}$;

$6C_4$: A_1 A_3 A_7 A_8 A_{15} A_{23}
$x\bar{z}y$, $\bar{y}xz$, $xz\bar{y}$, $\bar{z}yx$, $zy\bar{x}$, $y\bar{x}z$;

$6C_2'$: A_5 A_{10} A_{13} A_{16} A_{18} A_{21}
$yx\bar{z}$, $z\bar{y}x$, $\bar{z}\bar{y}\bar{x}$, $\bar{x}zy$, $\bar{x}\bar{z}\bar{y}$, $\bar{y}\bar{x}\bar{z}$;

$8C_3$: A_2 A_4 A_9 A_{11} A_{12} A_{14} A_{20} A_{22}
zxy, yzx, $\bar{z}x\bar{y}$, $y\bar{z}\bar{x}$, $z\bar{x}\bar{y}$, $\bar{y}\bar{z}x$, $\bar{z}\bar{x}y$, $\bar{y}z\bar{x}$.

点群 D_2（由 E, A_6, A_{17} 和 A_{19} 组成）是 O 的正则子群. 这里再将 D_2 不可约表示及可取的基矢列于表 5.10-1. D_2 所有四个不可约表示 $\Delta_i(i = 1, 2, 3, 4)$ 都是一维的. 根据式 (5.10-4)，很容易找出相应的第二类小群 $L^{\text{II}}(\Delta_i)$.

$L^{\text{II}}(\Delta_1)$ 即点群 O 本身，因为点群 O 中的所有操作均使基矢

$\psi = x^2 + y^2 + z^2$ 不变.

$L^{II}(\Delta_2)$ 包括元素 E, A_1, A_6, A_7, A_{16}, A_{17}, A_{18} 和 A_{19}, 这些操作使基矢 x 不变或只改变符号.

$L^{II}(\Delta_3)$ 包括元素 E, A_6, A_8, A_{10}, A_{13}, A_{15}, A_{17} 和 A_{19}, 这些操作使基矢 y 不变或只改变符号.

$L^{II}(\Delta_4)$ 包括元素 E, A_3, A_5, A_6, A_{17}, A_{19}, A_{21} 和 A_{24}, 这些操作使基矢 z 不变或只改变符号.

表 5.10-1　D_2 的特征标

		E	A_6	A_{17}	A_{19}
$x^2+y^2+z^2$	Δ_1	1	1	1	1
x	Δ_2	1	1	-1	-1
y	Δ_3	1	-1	-1	1
z	Δ_4	1	-1	1	-1

5.10.2　空间群的第二类小群——波矢群 G_k

§ 5.2 中已指出，平移群 T 是空间群 G 的不变子群. 平移群的不可约表示都是一维的，用波矢 $\boldsymbol{k}$ 标志.

$$\{\varepsilon|\boldsymbol{R}_n\} \in T,$$

$$\{\beta|\boldsymbol{b}\} \in G.$$

根据定义，如 $\{1\cdot\}$ 属于相对于平移群不可约表示 $\boldsymbol{k}$ 的第二类小群，则应满足条件式(5.10-3)，即

$$D^{\boldsymbol{k}}(\{\varepsilon|\boldsymbol{R}_n\}) = e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n} = D^{\boldsymbol{k}}(\{\beta|\boldsymbol{b}\}^{-1}\{\varepsilon|\boldsymbol{R}_n\}$$
$$\cdot\{\beta|\boldsymbol{b}\}) = D^{\boldsymbol{k}}(\{\varepsilon|\beta^{-1}\boldsymbol{R}_n\}) = e^{i\boldsymbol{k}\cdot\beta^{-1}\boldsymbol{R}_n} = e^{i\beta\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}.$$

由此得点群部分的操作 β 应满足

$$\beta\boldsymbol{k} = \boldsymbol{k} + \boldsymbol{K}_h, \qquad (5.10\text{-}5)$$

$\boldsymbol{K}_h$ 是任意倒格矢. β 满足上式要求的所有操作 $\{\beta|\boldsymbol{b}\}$ 组成空间群相对于波矢 $\boldsymbol{k}$ 的第二类小群，常称之为波矢群，用 G_k 代表. § 5.9 所列诸表的最后一栏已列出了满足式(5.10-5)的 β 所属的点群. 应该注意，对于不同的对称点 $\boldsymbol{k}$，属同一点群的元素 β 不一定是完全一致的. 例如简立方的 S 点和 Z 点的 G_k 中的 β 都属点群

C_{2v}，但 S 点 G_k 的 β 包括使 (xyz) 变成 (xzy)，(yxz)，$(xy\bar{z})$ 以及 $(yx\bar{z})$ 的四个操作，而 Z 点 G_k 的 β 则是使 (xyz) 变成 (xyz)，$(x\bar{y}\bar{z})$，$(x\bar{y}z)$ 以及 $(xy\bar{z})$ 的四个操作．可见二者并不尽相同．

5.10.3 同构共轭子群

如 $\Delta_1, \Delta_2, \cdots, \Delta_f$ 是群 G 的不变子群 H 属于同一轨道的所有不可约表示，则 G 相对于 Δ_i 的第二类小群 $L^{\text{II}}(\Delta_i)(i=1,2,\cdots,f)$ 之间彼此互为共轭子群，称为 G 的同构共轭子群．

取 $D^i(B)$ 为 Δ_i 的表示矩阵，$B\in H$，用 $L_{ij}(i=1,2,\cdots,f;\ j=1,2,\cdots,l)$ 代表 $L^{\text{II}}(\Delta_i)$ 的元素，l 为 $L^{\text{II}}(\Delta_i)$ 的群阶．以 Δ_1 和 Δ_2 为例．按第二类小群的定义，$L^{\text{II}}(\Delta_1)$ 的任一元素 L_{1s} 满足

$$D^1(L_{1s}^{-1}BL_{1s})\cdot\equiv\cdot D^1(B). \tag{5.10-6}$$

由于 Δ_1 与 Δ_2 同属一轨道，故在 G 中可以找到某元素．设为 A_2，使得对 H 中的任意元素 B 均满足

$$D^1(A_2^{-1}BA_2)=D^2(B).$$

根据上式及式(5.10-6)，注意 $A_2^{-1}BA_2\in H$，得

$$D^1[L_{1s}^{-1}(A_2^{-1}BA_2)L_{1s}]\cdot\equiv\cdot D^1(A_2^{-1}BA_2)=D^2(B). \tag{5.10-7}$$

另一方面

$$\begin{aligned}D^1[L_{1s}^{-1}(A_2^{-1}BA_2)L_{1s}]&=D^1[A_2^{-1}A_2L_{1s}^{-1}A_2^{-1}BA_2L_{1s}A_2^{-1}A_2]\\&=D^1[A_2^{-1}(A_2L_{1s}A_2^{-1})^{-1}B(A_2L_{1s}A_2^{-1})A_2]\\&=D^2[(A_2L_{1s}A_2^{-1})^{-1}B(A_2L_{1s}A_2^{-1})].\end{aligned} \tag{5.10-8}$$

比较以上二式知

$$D^2[(A_2L_{1s}A_2^{-1})^{-1}B(A_2L_{1s}A_2^{-1})]\cdot\equiv\cdot D^2(B). \tag{5.10-9}$$

根据定义，上式表明元素 $A_2L_{1s}A_2^{-1}$ 必为相对于 Δ_2 的第二类小群 $L^{\text{II}}(\Delta_2)$ 的元素，可记为 L_{2s}：

$$L_{2s}=A_2L_{1s}A_2^{-1}. \tag{5.10-10}$$

由于 s 为一任意标号，便得到 $L^{\text{II}}(\Delta_2)$ 与 $L^{\text{II}}(\Delta_1)$ 的如下共轭关系

$$L^{\text{II}}(\Delta_2)=A_2L^{\text{II}}(\Delta_1)A_2^{-1}, \tag{5.10-11}$$

而式(5.10-10)则表明元素之间的同构对应关系。

显然，一般地讲，如果

$$D^i(A_i^{-1}BA_i) = D^j(B) \quad A_i \in G, \tag{5.10-12}$$

则有

$$L^{\text{II}}(\Delta_j) = A_i L^{\text{II}}(\Delta_1) A_i^{-1}. \tag{5.10-13}$$

当然，任意两个第二类小群 $L^{\text{II}}(\Delta_i)$ 与 $L^{\text{II}}(\Delta_j)$ (Δ_i, Δ_j 属同一轨道)也是同构共轭子群.

如将 G 对 $L^{\text{II}}(\Delta_1)$ 作陪集分解

$$G = L^{\text{II}}(\Delta_1) + A_2 L^{\text{II}}(\Delta_1) + \cdots + A_{g/l} L^{\text{II}}(\Delta_1), \tag{5.10-14}$$

则可以证明，只要在上式中适当安排 A_i 的次序，各陪集代表 A_i 就是满足式 (5.10-12) 及 (5.10-13) 式要求的元素. 因此，$g/l=f$，即 Δ_i 所属轨道的阶.

例 D_2 是点群 O 的正则子群，由定义可知 D_2 的不可约表示 Δ_2，Δ_3 和 Δ_4 属同一轨道，$f=3$. 因此 $L^{\text{II}}(\Delta_2)$，$L^{\text{II}}(\Delta_3)$ 与 $L^{\text{II}}(\Delta_4)$ 是 O 的同构共轭子群，均与点群 D_4 同构，群阶 $l=8$，满足 $g/l=f$ 的关系.

平移群 T 是空间群的正则子群，由波矢 $\boldsymbol{k}$ 标记的不可约表示所属的轨道，即波矢星，由不等价的 $\alpha_r\boldsymbol{k}$ 组成，α_r 为空间群元素 $\{\alpha_r|\boldsymbol{a}_r\}$ 的点群操作部分.

$$\left.\begin{aligned} &\alpha_1 = \varepsilon, \\ &\alpha_r\boldsymbol{k} \neq \boldsymbol{k} + \boldsymbol{K}_h \quad r = 2, 3, \cdots, m, \end{aligned}\right\} \tag{5.10-15}$$

m 为波矢星的支数，即 $\boldsymbol{k}$ 所属轨道的阶.

因此，空间群的同构共轭子群就是波矢群 $G_{\alpha_r k}$，$r=1, 2, \cdots, m$；$G_{\alpha_r\boldsymbol{k}}$ 的元素包括 $\{\beta_{ri}|\boldsymbol{b}_{ri}\}$，$i=1, 2, \cdots, l$，$l$ 为波矢群的阶，而 β_{ri} 满足

$$\beta_{ri}\alpha_r\boldsymbol{k} = \alpha_r\boldsymbol{k} + \boldsymbol{K}_h. \tag{5.10-16}$$

由上面的讨论可知，如空间群的群阶为 g，则有

$$g = ml. \tag{5.10-17}$$

5.10.4 可允许表示

(1) 定义：设 $L^{\text{II}}(\Delta)$ 是群 G 相对于不变子群 H 的不可约表

示Δ的第二类小群，Γ为 $L^{\text{II}}(\Delta)$ 的某一不可约表示，Γ对H的分导表示记为Γ^s，如

$$\Gamma^s = n\Delta, \tag{5.10-18}$$

n 为任何正整数，则称 Γ 为第二类小群的可允许表示.

例 $L^{\text{II}}(\Delta_2)$ 是点群O相对于正则子群 D_2 的不可约表示 Δ_2 的第二类小群，已知 $L^{\text{II}}(\Delta_2)$ 与 D_4 同构，表 5.10-2 列出了 $L^{\text{II}}(\Delta_2)$ 的特征标.

表 5.10-2 $L^{\text{II}}(\Delta_2)$ 的特征标

	E	A_5	A_3A_7	$A_{16}A_{18}$	$A_{17}A_{19}$
Γ_1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	1	−1	−1
Γ_3	1	1	−1	1	−1
Γ_4	1	1	−1	−1	1
Γ_5	2	−2	0	0	0

同表 5.10-1 对照，可得

$\Gamma_1^s = \Delta_1$，$\Gamma_2^s = \Delta_2$，$\Gamma_3^s = \Delta_2$，$\Gamma_4^s = \Delta_1$，$\Gamma_5^s = \Delta_3 + \Delta_4$

即 Γ_2 和 Γ_3 是可允许表示.

同理可求得和 Δ_2 属同一轨道 Δ_3 与 Δ_4 的第二类小群的可允许表示.

(2) 可允许表示基矢间的关系：设 Δ_i ($i = 1, 2, \cdots, f$) 为正则子群H属同一轨道的不可约表示，$D^i(B)$ 为表示矩阵，$B \in H$，$L^{\text{II}}(\Delta_i)$ 为相对于 Δ_i 的第二类小群，且 $\{\varphi_\mu^1\}$ 为 $L^{\text{II}}(\Delta_1)$ 可允许表示Γ的基矢，$\mu = 1, 2, \cdots, t$，t 为Γ的维数，则 $\{\hat{A}_i\varphi_\mu^1\}$ 就可取为 $L^{\text{II}}(\Delta_i)$ 可允许表示的基矢，其中 A_i 满足

$$D^1(A_i^{-1}BA_i) = D^i(B). \tag{5.10-12}$$

按可允许表示的定义，$\Gamma^s = n\Delta_1$. 设 $M^\Gamma(L_{1s})$ 为与Γ相应的表示矩阵，$s = 1, 2, \cdots, l$，l 为第二类小群 $L^{\text{II}}(\Delta_i)$ 的群阶. 由于 $L^{\text{II}}(\Delta_i)$ 彼此同构，$i = 1, 2, \cdots, f$，故 l 个矩阵 $M^\Gamma(L_{1s})$ 也可用作 $L^{\text{II}}(\Delta_i)$ 的某一不可约表示 Γ' 的矩阵表示，$i \neq 1$. 我们首先说明Γ'是 $L^{\text{II}}(\Delta_i)$ 的可允许表示. 如将Γ'的矩阵表示写作

$N^{\Gamma'}(L_{js})$，上面的讨论便可归结为

$$M^{\Gamma}(L_{1s}) = N^{\Gamma'}(L_{js}), \qquad (5.10\text{-}19)$$

L_{js} 为 $L^{II}(\Delta_j)$ 的元素，

$$L_{js} = A_j L_{1s} A_j^{-1}.$$

显然，如 $L_{js} = B \in H$，则 $L_{1s} = A_j^{-1} B A_j = B'$ 也是H的元素，即 $B' \in H$，此时 Γ 与 Γ' 就成为对H的分导表示 Γ^s 与 Γ'^s. 由式(5.10-19) 可得 Γ'^s 的特征标 $\chi^{\Gamma'^s}(B)$ 为

$$\chi^{\Gamma'^s}(B) = \sum_{\mu=1}^{t} N^{\Gamma'}(B)_{\mu\mu} = \sum_{\mu=1}^{t} M^{\Gamma}(B')_{\mu\mu}$$

$$= \chi^{\Gamma^s}(B') = n\chi^{\Delta_1}(B'), \qquad (5.10\text{-}20)$$

上式中最后一个等式利用了 $\Gamma^s = n\Delta_1$.

由于 Δ_j 与 Δ_1 属同一轨道，由式(5.10-12)有

$$\chi^{\Delta_j}(B) = \chi^{\Delta_1}(A_j^{-1} B A_j) = \chi^{\Delta_1}(B'). \qquad (5.10\text{-}21)$$

代入式(5.10-20)得到

$$\chi^{\Gamma'^s}(B) = n\chi^{\Delta_j}(B), \qquad (5.10\text{-}22)$$

即

$$\Gamma'^s = n\Delta_j. \qquad (5.10\text{-}22')$$

由于 Γ' 是 $L^{II}(\Delta_j)$ 的不可约表示，上式便说明 Γ' 是 $L^{II}(\Delta_j)$ 的可允许表示，并且其对正则子群的分导表示具有与 $L^{II}(\Delta_1)$ 的可允许表示 Γ 相同的系数 n.

当采用基矢系 $\{\varphi_\mu^1\}$ 时，$L^{II}(\Delta_1)$ 可允许表示 Γ 的矩阵元可写成

$$M^{\Gamma}(L_{1s})_{\mu\nu} = \int \varphi_\mu^{1*} \hat{L}_{1s} \varphi_\nu^1 d\tau. \qquad (5.10\text{-}23)$$

根据式(5.10-19)，并注意到 $L_{js} = A_j L_{1s} A_j^{-1}$，便得到 $L^{II}(\Delta_j)$ 可允许表示 Γ' 的矩阵元

$$N^{\Gamma'}(L_{js})_{\mu\nu} = \int \varphi_\mu^{1*} (\hat{A}_j^{-1} \hat{L}_{js} \hat{A}_j) \varphi_\nu^1 d\tau$$

$$= \int (\hat{A}_j \varphi_\mu^1)^* \hat{L}_{js} (\hat{A}_j \varphi_\Delta^1) d\tau. \qquad (5.10\text{-}24)$$

上式即表明，可用 $\{A_j \varphi_\mu^1\}$ 作为 $L^{II}(\Delta_j)$ 可允许表示的基矢.

（3）由可允许表示诱导得到的群G的表示是不可约的：
由于 $L^{\text{II}}(\Delta)$ 是G的子群，可以从 $L^{\text{II}}(\Delta)$ 的不可约表示出发诱导出群G的表示. 现在我们要说明，如从 $L^{\text{II}}(\Delta)$ 的可允许表示Γ出发诱导得到的表示满足式（5.8-1a）的要求，因而必是G的不可约表示.

为此，将G对 $L^{\text{II}}(\Delta)$ 作陪集分解

$$G = L^{\text{II}}(\Delta) + A_2 L^{\text{II}}(\Delta) + \cdots + A_l L^{\text{II}}(\Delta).$$

令 $L^{\text{II}}(\Delta)$ 可允许表示Γ的基矢为 $\{\varphi_\mu\}$, $\mu = 1, 2, \cdots, t$, 则

$$\sum_\xi \chi_\alpha^l(\xi)^* \chi_\beta^l(\xi) = \sum_\xi \left[\sum_{\mu=1}^{t} \int (\hat{A}_\alpha \varphi_\mu)^* \hat{\xi} (\hat{A}_\alpha \varphi_\mu) d\tau \right]^*$$

$$\times \left[\sum_{\nu=1}^{t} \int (\hat{A}_\beta \varphi_\nu)^* \hat{\xi} (\hat{A}_\beta \varphi_\nu) d\tau \right], \qquad (5.10\text{-}25)$$

其中ξ为 $A_\alpha L^{\text{II}}(\Delta) A_\alpha^{-1}$ 和 $A_\beta L^{\text{II}}(\Delta) A_\beta^{-1}$ 的公共元素，

$$\xi \in A_\alpha L^{\text{II}}(\Delta) A_\alpha^{-1} \cap A_\beta L^{\text{II}}(\Delta) A_\beta^{-1}.$$

由前面的讨论知，$A_\alpha L^{\text{II}}(\Delta) A_\alpha^{-1}$ 恰为相对于和Δ属同一轨道的H的另一不可约表示 Δ_α 的第二类小群，记为 $L^{\text{II}}(\Delta_\alpha)$，即

$$A_\alpha L^{\text{II}}(\Delta) A_\alpha^{-1} = L^{\text{II}}(\Delta_\alpha).$$

同理

$$A_\beta L^{\text{II}}(\Delta) A_\beta^{-1} = L^{\text{II}}(\Delta_\beta),$$

因此

$$\xi = L^{\text{II}}(\Delta_\alpha) \cap L^{\text{II}}(\Delta_\beta),$$

并且 $\{\hat{A}_\alpha \varphi_\mu\}$ 与 $\{\hat{A}_\beta \varphi_\nu\}$ 可分别取为 $L^{\text{II}}(\Delta_\alpha)$ 与 $L^{\text{II}}(\Delta_\beta)$ 可允许表示 Γ_α 与 Γ_β 的基矢. 因此，由式（5.10-25）可见，$\chi_\alpha^l(\xi)$ 就是 Γ_α 的特征标，同理 $\chi_\beta^l(\xi)$ 也就是 Γ_β 的特征标.

不难看出，由于正则子群H也是第二类小群的正则子群，$L^{\text{II}}(\Delta_\alpha)$ 与 $L^{\text{II}}(\Delta_\beta)$ 的公共元素至少包括H中的所有元素. 在公共元素只包括H中元素的情形，即

$$\xi \in L^{\text{II}}(\Delta_\alpha) \cap L^{\text{II}}(\Delta_\beta) = H$$

时，式(5.10-25)中的 $\chi_\alpha^l(\xi)$ 就是 Γ_α 对H分导表示的特征标. 换言之，此时

$$\chi^{l}_{\alpha}(\xi)=n\chi_{\alpha}(\xi),$$
$$\chi^{l}_{\beta}(\xi)=n\chi_{\beta}(\xi),$$
$$\xi\in H,$$

χ_α 与 χ_β 分别是 Δ_α 与 Δ_β 的特征标．因此，由不可约表示的正交性得

$$\sum_{\xi\in H}\chi^{l}_{\alpha}(\xi)^{*}\chi^{l}_{\beta}(\xi)=n^{2}\sum_{\xi\in H}\chi^{*}_{\alpha}(\xi)\chi_{\beta}(\xi)=0. \quad (5.10\text{-}26)$$

对于除去正则子群 H 而外，$L^{\text{II}}(\Delta_\alpha)$ 与 $L^{\text{II}}(\Delta_\beta)$ 尚包含其他公共元素的情形，容易看出，所有公共元素的集合 M（当然 $H\in M$）也组成群，即 M 为 $L^{\text{II}}(\Delta_\alpha)$ 与 $L^{\text{II}}(\Delta_\beta)$ 的公共子群．这时我们也可证明

$$\sum_{\xi\in M}\chi^{l}_{\alpha}(\xi)^{*}\chi^{l}_{\beta}(\xi)=0$$

即由可允许表示必能诱导出群 G 的不可约表示．

不仅如此，群 G 的所有不可约表示都能通过第二类小群的可允许表示诱导出来，这里不再作详细介绍．由于子群的群阶较小，通常在群阶小的情形容易求出群的不可约表示．这样，上面的讨论就提供了一种通过作为 G 的子群的第二类小群的不可约表示，诱导得到群 G 的不可约表示的方法．在下一节里我们正是利用这一方法，通过空间群的第二类小群，即波矢群 G_k 的可允许表示来求得空间群的不可约表示．

例 $L^{\text{II}}(\Delta_2)$ 为点群 O 相对于正则子群 D_2 不可约表示 Δ_2 的第二类小群，在前例中已求出 $L^{\text{II}}(\Delta_2)$ 的可允许表示为 Γ_2 和 Γ_3．根据式(5.7-1)可算出由 Γ_2 诱导得到的点群 O 的表示特征标为

$$\chi^{I}(E)=3,\quad \chi^{I}(3C_2)=-1,\quad \chi^{I}(6C_4)=1,$$
$$\chi^{I}(6C_2')=-1,\quad \chi^{I}(8C_3)=0,$$

而由 Γ_3 诱导的结果则为

$$\chi^{I}(E)=3,\quad \chi^{I}(3C_2)=-1,\quad \chi^{I}(6C_4)=-1,$$
$$\chi^{I}(6C_2')=1,\quad \chi^{I}(8C_3)=0.$$

与第一章所列点群特征标表相对照，可见正是点群 O 的不可约表示 Γ_{15} 和 Γ_{25}．

§ 5.11 简单空间群的不可约表示的诱导

由前几节的讨论可得到空间群不可约表示诱导的方法.

(1) 空间群的不变子群是平移群，平移群的不可约表示用 $\boldsymbol{k}$ 来标志.为了诱导空间群的不可约表示,应先求出相对于不同波矢 $\boldsymbol{k}$ 的波矢群 $G_{\boldsymbol{k}}$ (即第二类小群). 因为 $G_{\boldsymbol{k}}$ 包括的元素一般比 G 少,所以由 $G_{\boldsymbol{k}}$ 的可允许表示来诱导 G 的不可约表示比直接求 G 的不可约表示容易.

(2) 求 $G_{\boldsymbol{k}}$ 的可允许表示，$G_{\boldsymbol{k}}$ 的元素具有形式 $\{\beta|\boldsymbol{b}\}$，其中 β 满足 $\beta\boldsymbol{k}=\boldsymbol{k}+\boldsymbol{k}_h$，$\boldsymbol{K}_h$ 为倒格矢. 对简单空间群 $\boldsymbol{b}=\boldsymbol{R}_n$. 转动操作 β 组成的群为三十二个点群之一. 商群 $G_{\boldsymbol{k}}/T$ 与 $\{\beta|0\}$ 组成的点群同构. 设该点群的不可约表示为 R.

可以证明与 $G_{\boldsymbol{k}}$ 的可允许表示 Γ 相应的矩阵 D 可写成

$$D(\{\beta|\boldsymbol{b}\})=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{b}}R(\beta)。\qquad(5.11\text{-}1)$$

证 如果

$$D(\{\beta_1|\boldsymbol{b}_1\})=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{b}_1}R(\beta_1),$$
$$D(\{\beta_1|\boldsymbol{b}_2\})=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{b}_2}R(\beta_2),$$

则

$$D(\{\beta_1|\boldsymbol{b}_1\})\cdot D(\{\beta_2|\boldsymbol{b}_2\})=e^{i\boldsymbol{k}(\boldsymbol{b}_1+\boldsymbol{b}_2)}R(\beta_1\beta_2).$$

由于

$$D(\{\beta_1|\boldsymbol{b}_1\}\cdot\{\beta_2|\boldsymbol{b}_2\})=D(\{\beta_1\beta_2|\beta_1\boldsymbol{b}_2+\boldsymbol{b}_1\})$$
$$=e^{i\boldsymbol{k}(\beta_1\boldsymbol{b}_2+\boldsymbol{b}_1)}\cdot R(\beta_1\beta_2),$$

而且

$$e^{i\boldsymbol{k}\cdot\beta_1\boldsymbol{b}_2}=e^{i\beta_1^{-1}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{b}_2}=e^{i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{k}_h)\cdot\boldsymbol{b}_2},$$

$\boldsymbol{b}_2$ 为格矢,故 $e^{i\boldsymbol{K}_h\cdot\boldsymbol{b}_2}=1$.

因此,

$$e^{i\boldsymbol{k}\cdot\beta_1\boldsymbol{b}_2}=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{b}_2},$$

$$D(\{\beta_1|\boldsymbol{b}_1\})D(\{\beta_2|\boldsymbol{b}_2\})=D(\{\beta_1|\boldsymbol{b}_1\}\{\beta_2|\boldsymbol{b}_2\}),$$

所以矩阵 $D(\{\beta|\boldsymbol{b}\})$ 构成群,可作为 $G_{\boldsymbol{k}}$ 的表示. 又,由于 Γ 是不

可约表示，易证 $D(\{\beta|\boldsymbol{b}\})$ 也是不可约的. 若设 $D(\{\beta|\boldsymbol{b}\})$、$R(\beta)$ 与平移群波矢 $\boldsymbol{k}$ 的不可约表示的特征标分别为 $\chi^{G_{\boldsymbol{k}}}(\{\beta|\boldsymbol{b}\})$, $\chi^R(\beta)$ 与 $\chi^{\boldsymbol{k}}$ 则由于 $\chi^{\boldsymbol{k}}(\{\varepsilon|\boldsymbol{b}\}) = e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{b}}$, 可得

$$\chi^{G_{\boldsymbol{k}}}(\{\beta|\boldsymbol{b}\}) = \chi^{\boldsymbol{k}}(\{\varepsilon|\boldsymbol{b}\})\chi^R(\beta).$$

对平移群的分导表示的特征标为

$$\chi^{G_{\boldsymbol{k}}(s)}(\{\varepsilon|\boldsymbol{b}\}) = \chi^{\boldsymbol{k}}(\{\varepsilon|\boldsymbol{b}\})\chi^R(\varepsilon).$$

因为元素 ε 的特征标必为正整数 n, 所以与矩阵 $D\{\beta|\boldsymbol{b}\})$ 相应的表示 Γ 满足可允许表示的条件.

对应于点群不同的不可约表示 $R_i(i = 1, 2, \cdots r)$ 便有不同的可允许表示 Γ_i. 下面将进一步证明, $\Gamma_i(i = 1, 2, 3\cdots r)$ 便是 $G_{\boldsymbol{k}}$ 的全部可允许表示.

我们首先证明, 如 $L^{\text{II}}(\Delta_j)$ 为相对于不变子群 H 不可约表示 Δ_j 的第二类小群, 则由 Δ_j 诱导的 $L^{\text{II}}(\Delta_j)$ 的表示 Δ_j^I 按 $L^{\text{II}}(\Delta_j)$ 不可约表示的简约中只包含可允许表示的分量.

按照式(5.7-1), 得 $L^{\text{II}}(\Delta_j)$ 中元素 A 的特征标

$$\chi^I(A) = \frac{l}{hh\nu}\sum_{B'\in\nu}\chi^j(B'), \qquad (5.11\text{-}2)$$

这里 A 属 $L^{\text{II}}(\Delta_j)$ 的第 ν 类, $h\nu$ 为其阶, B' 为 H 中的元素, 在 $L^{\text{II}}(\Delta_j)$ 中同属第 ν 类, χ^j 为 H 不可约表示 Δ_j 的特征标, l 及 h 分别为 $L^{\text{II}}(\Delta_j)$ 和 H 的群阶.

由于 A, B' 在 $L^{\text{II}}(\Delta_j)$ 中同属一类, 故总可找到 $R\in L^{\text{II}}(\Delta_j)$, 使

$$R^{-1}AR = B'.$$

取 $A = B\in H$, 则

$$R^{-1}BR = B'. \qquad (5.11\text{-}3)$$

又由第二类小群的定义可得

$$D^j(R^{-1}BR)\cdot\equiv\cdot D^j(B), \qquad (5.11\text{-}4)$$

因此

$$\chi^j(R^{-1}BR) = \chi^j(B') = \chi^j(B). \qquad (5.11\text{-}5)$$

代入式(5.11-2)得

$$\chi^I(B) = \frac{l}{hh\nu}\sum_{B'}\chi^j(B) = \frac{l}{hh\nu}h\nu\chi^j(B) = \frac{l}{h}\chi^j(B), \qquad (5.11\text{-}6)$$

其中应用了H是$L^{\mathrm{II}}(\Delta_j)$的不变子群，因而必包含$L^{\mathrm{II}}(\Delta_j)$中的整类，即$\sum\limits_{B'\in\nu}=h\nu$这一性质. 注意，上式中$B\in H$，因而实际上$\chi^l(B)$就是$\Delta_j^l$对子群$H$的分导表示$\Delta_j^{l(s)}$的特征标，从而得到

$$\Delta_j^{l(s)}=P\Delta_j, \tag{5.11-7}$$

其中$P=l/h$，为一正整数.

另一方面，将Δ_j^l按$L^{\mathrm{II}}(\Delta_j)$的不可约表示$\Gamma_i$简约，设为

$$\Delta_j^l=\Sigma b_{ji}\Gamma_i, \tag{5.11-8}$$

则得

$$\Delta_j^{l(s)}=\Sigma b_{ji}\Gamma_i^{(s)}, \tag{5.11-9}$$

这里$\Gamma_i^{(s)}$为$L^{\mathrm{II}}(\Delta_j)$的不可约表示$\Gamma_i$对子群$H$的分导表示. 将式(5.11-9)代入式(5.11-7)得

$$\sum_i b_{ji}\Gamma_i^{(s)}=P\Delta_j. \tag{5.11-10}$$

但一般可令

$$\Gamma_i^{(s)}=\sum_k a_{ik}\Delta_k, \tag{5.11-11}$$

因而

$$\sum_{ik} b_{ji}a_{ik}\Delta_k=P\Delta_j. \tag{5.11-12}$$

注意，所有的简约系数b_{ji}与a_{ik}均应为正整数，上式要求

$$a_{ik}=a_{ij}\delta_{jk}, \tag{5.11-13}$$

代入式(5.11-11)即得到

$$\Gamma_i^{(s)}=a_{ij}\Delta_j. \tag{5.11-14}$$

上式说明Δ_j^l按$L^{\mathrm{II}}(\Delta_j)$不可约表示简约的分量必为可允许表示.

这样，如以$\Delta_{\boldsymbol{k}}$代表平移群T波矢为$\boldsymbol{k}$的不可约表示，而$\Delta_{\boldsymbol{k}}^l$为由$\Delta_{\boldsymbol{k}}$诱导的波矢群$G_{\boldsymbol{k}}$的表示，按上面的讨论可知

$$\Delta_{\boldsymbol{k}}^l=\sum a_i\Gamma_i, \tag{5.11-15}$$

其中求和遍及所有的可允许表示，

$$a_i=\frac{1}{l}\sum_{\{\beta|\boldsymbol{b}\}\in G_{\boldsymbol{k}}}\chi_i^{G_{\boldsymbol{k}}*}(\{\beta|\boldsymbol{b}\})\chi_{\boldsymbol{k}}^l(\{\beta|\boldsymbol{b}\}), \tag{5.11-16}$$

其中l为$G_{\boldsymbol{k}}$的阶，$\chi_i^{G_{\boldsymbol{k}}}$与$\chi_{\boldsymbol{k}}^l$分别为$\Gamma_i$与$\Delta_{\boldsymbol{k}}^l$的特征标. 由式

(5.7-1)可知，只有 $\chi_{\boldsymbol{k}}^{l}(\{\varepsilon|\boldsymbol{b}\})$ 才不为零. 此时

$$\chi_{\boldsymbol{k}}^{l}(\{\varepsilon|\boldsymbol{b}\})=\frac{l}{h\,h_{\nu}}\sum_{\nu_c\in\nu}h_{\nu_c}\chi_{\boldsymbol{k}}^{\nu_c},$$

其中 h 为 T 的阶，h_{ν} 为 $\{\varepsilon|\boldsymbol{b}\}$ 在 $G_{\boldsymbol{k}}$ 中所属的第 ν 类的阶. 第 ν 类的元素在 T 中分属的类以 ν_c 表示，h_{ν_c} 是第 ν_c 类的阶. 对于平移群 $h_{\nu_c}=1$，若第 ν_c 类的元素为 $\{\varepsilon|\boldsymbol{R}_{\nu_c}\}$，则 $\Delta_{\boldsymbol{k}}$ 的特征标

$$\chi_{\boldsymbol{k}}^{\nu_c}=\chi_{\boldsymbol{k}}(\{\varepsilon|\boldsymbol{R}_{\nu_c}\})=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_{\nu c}},$$

而由式(5.11-1)可得

$$\chi_i^{G_{\boldsymbol{k}}}(\{\varepsilon|\boldsymbol{b}\})=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{b}}\chi_i(\varepsilon),$$

其中 χ_i 为 R_i 的特征标，$\chi_i(\varepsilon)=d_i$，d_i 为 R_i 的维数，因此

$$a_i=\sum_{\{\varepsilon|\boldsymbol{b}\}\in T}e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{b}}\cdot d_i\frac{1}{hh_{\nu}}\sum_{\nu_c\in\nu}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_{\nu_c}}.$$

由于 $G_{\boldsymbol{k}}$ 中与 $\{\varepsilon|\boldsymbol{b}\}$ 属同一类的元素 $\{\varepsilon|\boldsymbol{R}_{\nu_c}\}$ 具有相同的特征标，

$$\chi_i^{G_{\boldsymbol{k}}}(\{\varepsilon|\boldsymbol{b}\})=\chi_i^{G_{\boldsymbol{k}}}(\{\varepsilon|\boldsymbol{R}_{\nu_c}\}),$$

$$e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{b}}\Gamma_i(\varepsilon)=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_{\nu_c}}\Gamma_i(\varepsilon),$$

即

$$e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{b}}=e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{R}_{\nu_c}},$$

$$a_i=\sum_{\{\varepsilon|\boldsymbol{b}\}\in T}\frac{d_i}{hh_{\nu}}e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{b}}\sum_{\nu_c\in\nu}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{b}}$$

$$=\sum_{\{\varepsilon|\boldsymbol{b}\}\in T}\frac{d_i}{hh_{\nu}}h_{\nu}=d_i. \tag{5.11-17}$$

由 R_i 的不可约性知 $\sum_{i=1}^{r}d_i^2=g'$，g' 为点群群阶，即商群 $G_{\boldsymbol{k}}/T$ 的群阶. 又，由式(5.11-1)知 Γ_i 的维数也是 d_i，考虑直接和

$$\sum_{i=1}^{r}a_i\Gamma_i=\sum_{i=1}^{r}d_i\Gamma_i, \tag{5.11-18}$$

显然这是 $G_{\boldsymbol{k}}$ 的一个可约表示，维数即为 g'. 另一方面，由于 $\Delta_{\boldsymbol{k}}$ 都是一维的，$\Delta_{\boldsymbol{k}}^{l}$ 的维数就应等于商群 $G_{\boldsymbol{k}}/T$ 的群阶，即 $\Delta_{\boldsymbol{k}}^{l}$ 应是 g' 维的. 这样，对照式(5.11-15)可知，所有的可允许表示都可表达成式(5.11-1).

(3) 将 G 对 $G_{\boldsymbol{k}}$ 作陪集分解.

$$\tilde{G} = G_k + \{\alpha_2|\boldsymbol{a}_2\}G_k + \cdots\{\alpha_l|\boldsymbol{a}_l\}G_k.$$

设由可允许表示诱导的群 G 的不可约表示为 Γ^l，根据式(5.6-2)

$$D^l(\{\alpha|\boldsymbol{a}\})_{pm',qn'} = \sigma[\{\alpha|\boldsymbol{a}\}, \{\beta|\boldsymbol{b}\}]_{pq}D(\{\beta|\boldsymbol{b}\})_{m'n'}. \quad (5.11\text{-}19)$$

只有当

$$\{\alpha_p|\boldsymbol{a}_p\}^{-1}\{\alpha|\boldsymbol{a}\}\{\alpha_q|\boldsymbol{a}_q\} = \{\beta|\boldsymbol{b}\}$$

$\sigma[\{\alpha|\boldsymbol{a}\}, \{\beta|\boldsymbol{b}\}]_{pq} = 1$，其他情况是 0.

此时

$$D^l(\{\alpha|\boldsymbol{a}\})_{pm',qn'} = D(\{\beta|\boldsymbol{b}\})_{m'n'}. \quad (5.11\text{-}20)$$

对简单空间群，$\boldsymbol{b}$ 与 $\boldsymbol{a}$ 都是格矢.

例 二维正方格子空间群的不可约表示的诱导. 空间群对称

表 5.11-1 二维正方格子的点群操作

操作	对 yz 的影响
α_1	yz
α_2	zy
α_3	$\bar{z}y$
α_4	$\bar{y}z$
α_5	$\bar{y}\bar{z}$
α_6	$\bar{z}\bar{y}$
α_7	$z\bar{y}$
α_8	$y\bar{z}$

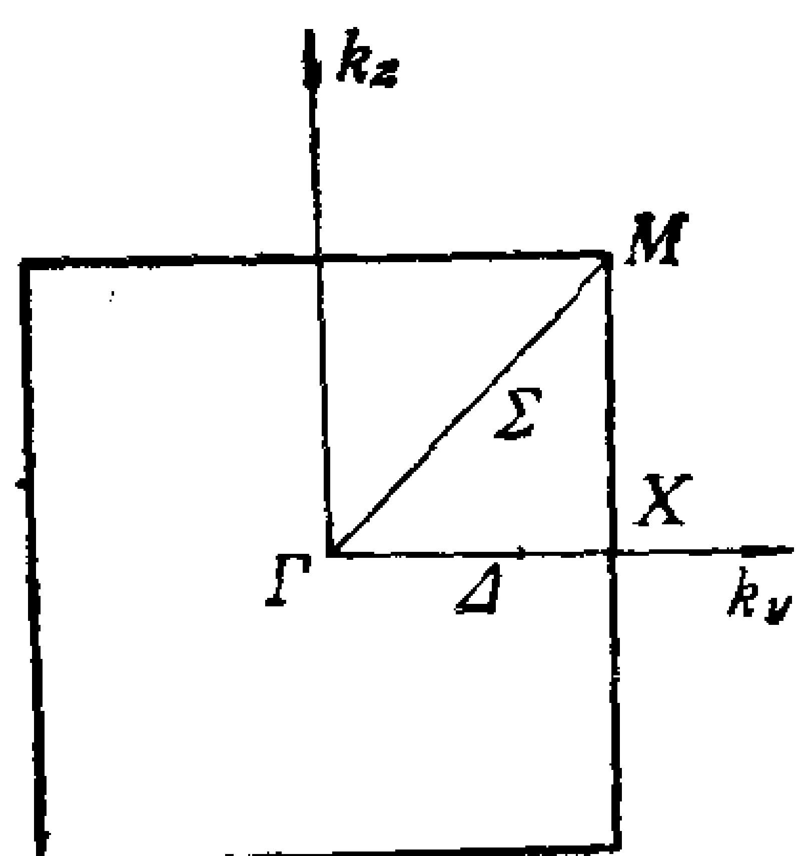


图 5.11-1

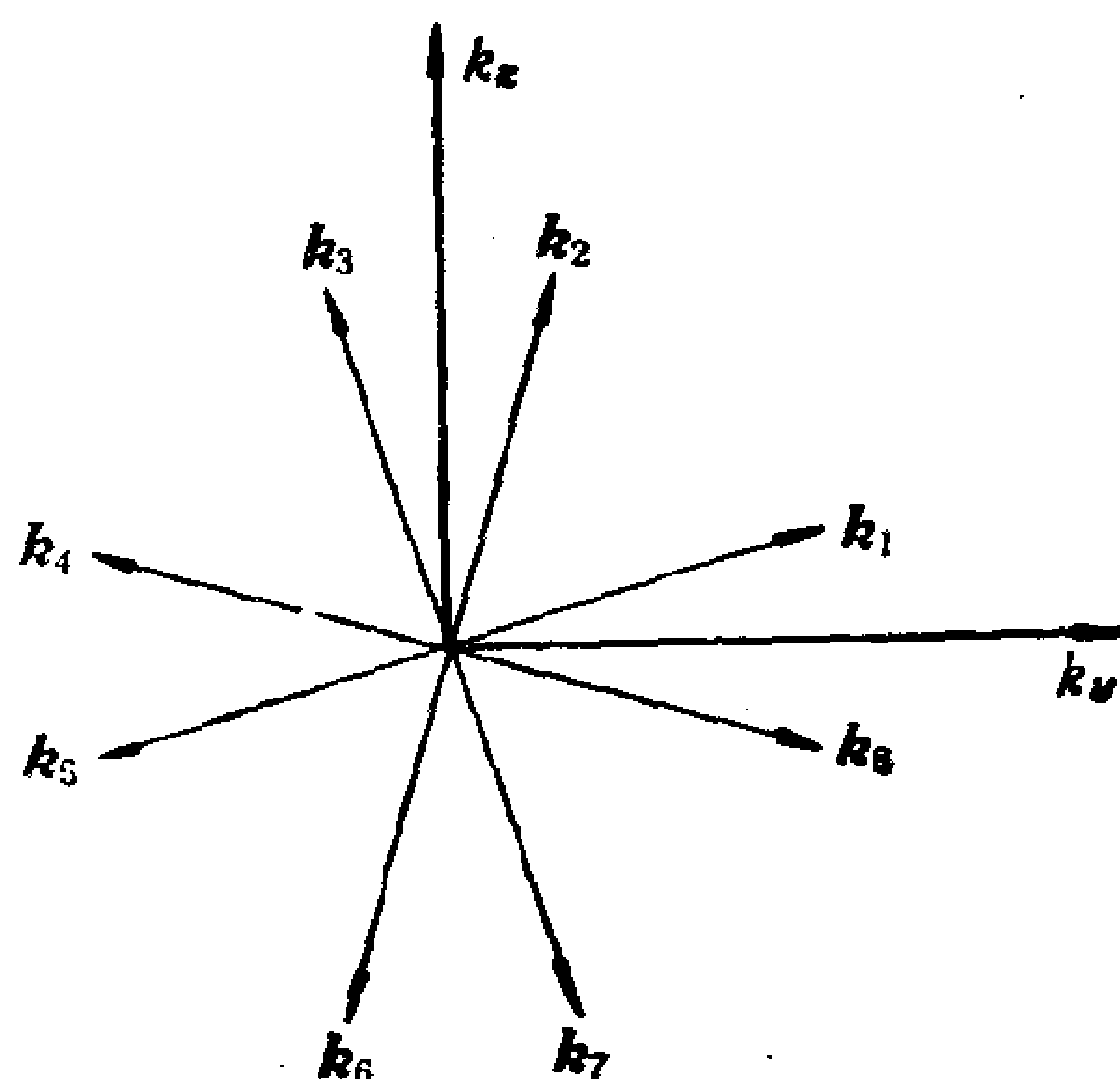


图 5.11-2

操作的形式是 $\{\boldsymbol{\alpha}|\boldsymbol{R}_n\}$，$\boldsymbol{R}_n=\boldsymbol{j}n_1a+\boldsymbol{k}n_2a$，$\alpha$ 为表 5.11-1 所列的操作，布里渊区各对称点如图 5.11-1 所示。各操作对布里渊区中任意波矢 $\boldsymbol{k}$ 的影响如图 5.11-2 所示。下面将讨论如何诱导布里渊区不同点的不可约表示。

(i) 不具有任何对称性的点

波矢群 $G_{\boldsymbol{k}}$ 只包含平移群 $G_{\boldsymbol{k}}=T$，即空间群的不变子群本身，因此 $G_{\boldsymbol{k}}$（即 T）的任何不可约表示都是可允许的表示。这些表示是一维的，$D[\{\varepsilon|\boldsymbol{R}_n\}]=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}$。

将空间群对 T 作陪集分解，

$$G=\{\alpha_1|0\}T+\{\alpha_2|0\}T+\cdots+\{\alpha_3|0\}T. \quad (5.11\text{-}21)$$

根据式(5.11-19)，$m'=n'=1$，可将下标略去。空间群诱导表示是 $D^I[\{\boldsymbol{\alpha}|\boldsymbol{R}_n\}]$，只有当 $\{\alpha|\boldsymbol{R}_n\}\cdot\{\alpha_q|0\}=\{\alpha_p|0\}\{\varepsilon|\boldsymbol{R}_m\}$ 时，$D^I[\{\boldsymbol{\alpha}|\boldsymbol{R}_n\}]_{pq}=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_m}$。由于 $\boldsymbol{R}_m=\alpha_p^{-1}\boldsymbol{R}_n$，

$$D^I[\{\alpha|\boldsymbol{R}_n\}]_{pq}=e^{i\alpha_p\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n},\quad \alpha\cdot\alpha_q=\alpha_p. \quad (5.11\text{-}22)$$

下面写出两个操作 ε 与 α_5 的不可约表示.

$\alpha=\varepsilon$，要求 $\alpha_q=\alpha_p$，$D^I[\{\varepsilon|\boldsymbol{R}_n\}]_{pq}$ 才不是零，

$$D^I[\{\varepsilon|R_n\}]_{pq}=e^{i\alpha_p\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}\cdot\delta_{pq}, \quad (5.11\text{-}23)$$

$$D^I[\{\varepsilon|\boldsymbol{R}_n\}]=\begin{pmatrix} e^{i\boldsymbol{k}_1\cdot\boldsymbol{R}_n} & & & & & \\ & e^{i\boldsymbol{k}_2\cdot\boldsymbol{R}_n} & & & & \\ & & e^{i\boldsymbol{k}_3\cdot\boldsymbol{R}_n} & & & \\ & & & \ddots & & \\ & & & & \ddots & \\ & & & & & e^{i\boldsymbol{k}_f\cdot\boldsymbol{R}_n} \end{pmatrix},$$

(5.11-24)

$\boldsymbol{k}_p=\alpha_p\boldsymbol{k}$，$p=1,2,\cdots,f$.

如 $\boldsymbol{\alpha}=\alpha_5$，$q$ 与 p 必须满足

$$\alpha_5\alpha_q=\alpha_p.$$

因此得到只有下列几种 (p,q) 是可能的：(5，1)、(6，2)、(7，3)(8，4)、(1，5)、(2，6)、(3，7)、(4，8).

$$D^{l}[\{\alpha_8|\boldsymbol{R}_n\}]=$$

$$\begin{pmatrix}
0 & 0 & 0 & 0 & e^{i\boldsymbol{k}_1\cdot R_n} & 0 & 0 & 0\\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & e^{i\boldsymbol{k}_2\cdot R_n} & 0 & 0\\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & e^{i\boldsymbol{k}_3\cdot R_{nn}} & 0\\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & e^{i\boldsymbol{k}_4\cdot R_n}\\
e^{i\boldsymbol{k}_5\cdot R_n} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0\\
0 & e^{i\boldsymbol{k}_6\cdot R_n} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0\\
0 & 0 & e^{i\boldsymbol{k}_7\cdot R_n} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0\\
0 & 0 & 0 & e^{i\boldsymbol{k}_8\cdot R_n} & 0 & 0 & 0 & 0
\end{pmatrix}. \qquad (5.11\text{-}25)$$

在此情况，空间群不可约表示是 8 维的.

(ii) Δ点，波矢 $\boldsymbol{k}_1$ 在布里渊区的对称轴上

$$0<|\boldsymbol{k}_1|<\frac{\pi}{a}$$

波矢群 $G_{\boldsymbol{k}_1}$ 是 $\{\alpha_1|\boldsymbol{R}_n\}$，$\{\alpha_8|\boldsymbol{R}_n\}$，$G_{\boldsymbol{k}}/T$ 包括 α_1 和 α_8，$G_{\boldsymbol{k}}/T$ 的不可约表示有两个，特征标表如表 5.11-2.

表 5.11-2

	α_1	α_8
Δ_1	1	1
Δ_2	1	−1

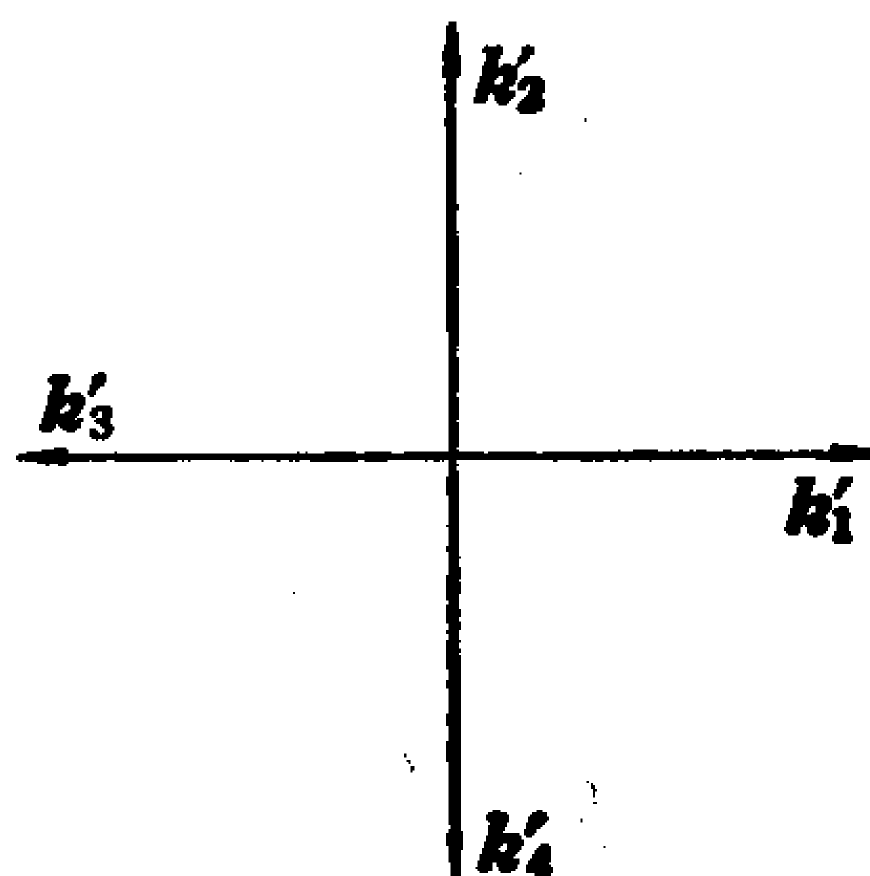


图 5.11-3

各操作对 $\boldsymbol{k}_1$ 的影响是：

$$\alpha_1\boldsymbol{k}_1=\alpha_8\boldsymbol{k}_1=\boldsymbol{k}_1,\quad \alpha_2\boldsymbol{k}_1=\alpha_3\boldsymbol{k}_1=\boldsymbol{k}_2,$$

$$\alpha_4\boldsymbol{k}_1=\alpha_5\boldsymbol{k}_1=\boldsymbol{k}_3,\quad \alpha_6\boldsymbol{k}_1=\alpha_7\boldsymbol{k}_1=\boldsymbol{k}_4.$$

$\boldsymbol{k}_1$，$\boldsymbol{k}_2$，$\boldsymbol{k}_3$，$\boldsymbol{k}_4$ 组成波矢星，$G_{\boldsymbol{k}_1}$，$G_{\boldsymbol{k}_2}$，$G_{\boldsymbol{k}_3}$，$G_{\boldsymbol{k}_4}$ 是同构共轭子群，相应的元素是：

$$\{\alpha_1|\boldsymbol{R}_n\},\quad \{\alpha_8|\boldsymbol{R}_n\};$$

$$\{\alpha_1|\boldsymbol{R}_n\},\quad \{\alpha_4|\boldsymbol{R}_n\};$$

$$\{\alpha_1|\boldsymbol{R}_n\},\quad \{\alpha_8|\boldsymbol{R}_n\};$$

$$\{\alpha_1|\boldsymbol{R}_n\},\quad \{\alpha_4|\boldsymbol{R}_n\}.$$

$D_i^{\boldsymbol{k}_1}[\{\varepsilon|\boldsymbol{R}_n\}]=e^{i\boldsymbol{k}_1\cdot\boldsymbol{R}_n}\Gamma_i(\varepsilon)=e^{i\boldsymbol{k}_1\cdot\boldsymbol{R}_n}$, $\Gamma_i=\Delta_1,\Delta_2$, $D_1^{\boldsymbol{k}_1}$ 及 $D_2^{\boldsymbol{k}_1}$ 都是 $G_{\boldsymbol{k}_1}$ 的可允许表示.

将 G 对 $G_{\boldsymbol{k}}$ 作陪集分解:

$$G=\{\alpha_1'|0\}G_{\boldsymbol{k}}+\{\alpha_2'|0\}G_{\boldsymbol{k}}+\{\alpha_3'|0\}G_{\boldsymbol{k}}+\{\alpha_4'|0\}G_{\boldsymbol{k}},\tag{5.11-26}$$

这里 $\alpha_1'=\alpha_1,\ \alpha_2'=\alpha_2,\ \alpha_3'=\alpha_4,\ \alpha_4'=\alpha_6$. 根据式(5.6-2), 只有当 $\{\alpha_p'|0\}\{\beta|\boldsymbol{b}\}=\{\alpha|\boldsymbol{R}_n\}\{\alpha_q'|0\}$ 时诱导的不可约表示

$$D^{l_i}[\{\alpha|\boldsymbol{R}_n\}]_{p'q'}$$

才不等于零,

$$\beta=\alpha_1,\alpha_8;\quad \boldsymbol{b}=\alpha_p'^{-1}\boldsymbol{R}_n,$$

此时 $D^{l_i}[\{\alpha|\boldsymbol{R}_n\}]_{pq}=D\{\beta|\boldsymbol{b}\}$. 下面我们以 $\{\alpha_5|\boldsymbol{R}_n\}$ 为例, 写出由 $D_1^{\boldsymbol{k}_1}$ 及 $D_2^{\boldsymbol{k}_1}$ 诱导的空间群的不可约表示.

由于

$$\alpha_5\alpha_1'=\alpha_3'\alpha_8,\quad \alpha_5\alpha_3'=\alpha_1'\alpha_8,$$
$$\alpha_5\alpha_2'=\alpha_4'\alpha_1,\quad \alpha_5\alpha_4'=\alpha_2'\alpha_1,$$

由 $D_1^{\boldsymbol{k}_1}$ 诱导的 G 的不可约表示

$$D^{l_1}[\{\alpha_5|\boldsymbol{R}_n\}]=\begin{bmatrix}0&0&e^{i\alpha\boldsymbol{k}_1\cdot\boldsymbol{R}_n}&0\\0&0&0&e^{i\alpha_2'\boldsymbol{k}_1\cdot\boldsymbol{R}_n}\\e^{i\alpha_3'\boldsymbol{k}_1\cdot\boldsymbol{R}_n}&0&0&0\\0&e^{i\alpha_4'\boldsymbol{k}_1\cdot\boldsymbol{R}_n}&0&0\end{bmatrix},\tag{5.11-27}$$

由 $D_2^{\boldsymbol{k}_1}$ 诱导的 G 的不可约表示

$$D^{l_2}[\{\alpha_5|\boldsymbol{R}_n\}]=\begin{bmatrix}0&0&-e^{i\boldsymbol{k}_1\cdot\boldsymbol{R}_n}&0\\0&0&0&e^{i\alpha_2'\boldsymbol{k}_1\cdot\boldsymbol{R}_n}\\-e^{i\alpha_3'\boldsymbol{k}_1\cdot\boldsymbol{R}_n}&0&0&0\\0&e^{i\alpha_4'\boldsymbol{k}_1\cdot\boldsymbol{R}_n}&0&0\end{bmatrix}.\tag{5.11-28}$$

由于 G_k/T 是二阶的，G_k 有四个同构共轭子群，对应于每一个操作，空间群有两个四维的矩阵。

(iii) 波矢 $\boldsymbol{k}_1$ 在布里渊区边的中点上，即 X 点，$\boldsymbol{k}_1 = \boldsymbol{j}\dfrac{\pi}{a}$，波矢群 G_k 的元素为 $\{\alpha_1|\boldsymbol{R}_n\}$，$\{\alpha_8|\boldsymbol{R}_n\}$，$\{\alpha_4|\boldsymbol{R}_n\}$，$\{\alpha_5|\boldsymbol{R}_n\}$. 常将这种群称作 X 群.

$G_{\boldsymbol{k}_1}/T$ 的四个不可约表示如表 5.11-3.

表 5.11-3

	α_1	α_5	α_4	α_8
X_1	1	1	1	1
X_2	1	1	−1	−1
X_3	1	−1	1	−1
X_4	1	−1	−1	1

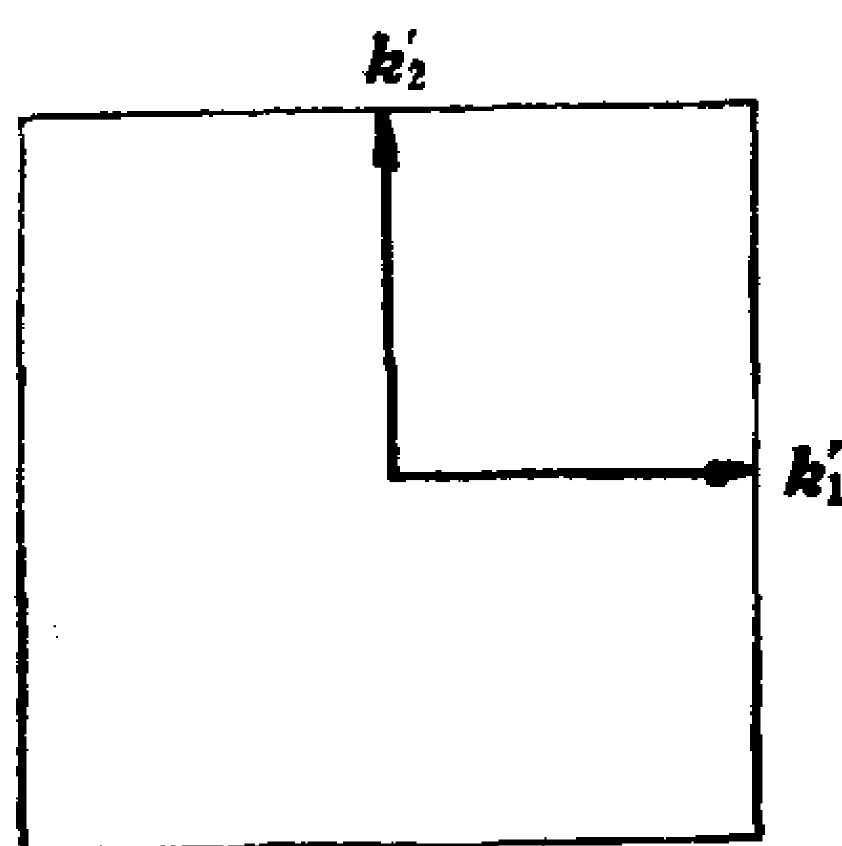


图 5.11-4

$G_{\boldsymbol{k}_1}$ 的可允许表示 $D_i^{\boldsymbol{k}_1}[\{\beta|\boldsymbol{R}_n\}] = e^{i\boldsymbol{k}_1\cdot\boldsymbol{R}_n}X_i(\beta)$，$G_{\boldsymbol{k}_1}$ 与 $G_{\boldsymbol{k}_2}$ 是同构共轭子群 ($\boldsymbol{k}_2 = \alpha_2\boldsymbol{k}_1$). 将 G 对 $G_{\boldsymbol{k}_1}$ 作陪集分解，

$$G = \{\alpha_1|0\}G_{\boldsymbol{k}_1} + \{\alpha_2'|0\}G_{\boldsymbol{k}_1}, \qquad (5.11\text{-}29)$$

$\alpha_2' = \alpha_2$. 下面我们求由 $D_i^{\boldsymbol{k}_1}(i = 1, 2, 3, 4)$ 诱导的 G 中 $\{\alpha_3|\boldsymbol{R}_n\}$ 的不可约表示.

$$D^{I_1}[\{\alpha_3|\boldsymbol{R}_n\}] = \begin{pmatrix} 0 & e^{i\boldsymbol{k}_1\cdot\boldsymbol{R}_n} \\ e^{i\boldsymbol{k}_2\cdot\boldsymbol{R}_n} & 0 \end{pmatrix}, \qquad (5.11\text{-}30)$$

$$D^{I_2}[\{\alpha_3|\boldsymbol{R}_n\}] = \begin{pmatrix} 0 & -e^{i\boldsymbol{k}_1\cdot\boldsymbol{R}_n} \\ -e^{i\boldsymbol{k}_2\cdot\boldsymbol{R}_n} & 0 \end{pmatrix}, \qquad (5.11\text{-}31)$$

$$D^{I_3}[\{\alpha_3|\boldsymbol{R}_n\}] = \begin{pmatrix} 0 & e^{i\boldsymbol{k}_1\cdot\boldsymbol{R}_n} \\ -e^{i\boldsymbol{k}_2\cdot\boldsymbol{R}_n} & 0 \end{pmatrix}, \qquad (5.11\text{-}32)$$

$$D^{I_4}[\{\alpha_3|\boldsymbol{R}_n\}] = \begin{pmatrix} 0 & -e^{i\boldsymbol{k}_1\cdot\boldsymbol{R}_n} \\ e^{i\boldsymbol{k}_2\cdot\boldsymbol{R}_n} & 0 \end{pmatrix}, \qquad (5.11\text{-}33)$$

其中 $\boldsymbol{k}_2 = \boldsymbol{k}\cdot\dfrac{\pi}{a}$，$\boldsymbol{k}_1$，$\boldsymbol{k}_2$ 是 X 点波矢星. 对每个操作，空间群不

可约表示是 4 个 2 维的矩阵.

(iv) $\boldsymbol{k}_1 = 0$, 即 Γ 点或 $\boldsymbol{k}_1 = \boldsymbol{j}\frac{\pi}{a} + \boldsymbol{k}\frac{\pi}{a}$ (M 点). $G_{\boldsymbol{k}_1} = G$, $G_{\boldsymbol{k}_1}/T$ 的特征标表如表 5.11-4

表 5.11-4

	α_1	α_5	α_3, α_7	α_4, α_8	α_2, α_6
M_1 Γ_1	1	1	1	1	1
M_2 Γ_2	1	1	1	−1	−1
M_3 Γ_3	1	1	−1	1	−1
M_4 Γ_4	1	1	−1	−1	1
M_5 Γ_5	2	−2	0	0	0

空间群的不可约表示即波矢群的可允许的不可约表示

$$D_i^{\boldsymbol{k}_1} (i = 1, 2, \cdots 5),$$

$$D_i^{\boldsymbol{k}_1}[\{\alpha_1|\boldsymbol{R}_n\}] = e^{i\boldsymbol{k}_1\cdot\boldsymbol{R}_n}\cdot\Gamma_i(\text{或}M_i).$$

可见, $D^l[\{\alpha|\boldsymbol{R}_n\}]$ 是 m 个 $l_{\boldsymbol{k}}$ 维的矩阵, m 是 $G_{\boldsymbol{k}}/T$ 的不可约表示的数目, $l_{\boldsymbol{k}}$ 是波矢星 $\boldsymbol{k}$ 的支数.

§ 5.12 简单空间群不可约表示与晶体能带结构

由于晶体具有周期性与对称性，晶体所属的对称性群是空间群,因此用单电子近似计算晶体能带结构时,电子的哈密顿量在群 G 操作作用下不变,即电子的波函数是空间群不可约表示的基矢,不同的不可约表示相应的能量是不同的. 由固体物理的能带理论已知,波矢 $\boldsymbol{k}$ 可标志电子的波函数与能量. 前面已曾说明，波矢 $\boldsymbol{k}$ 标志平移群的不可约表示，由波矢群 $G_{\boldsymbol{k}}$ 诱导的空间群的不可约表示的基矢也用 $\boldsymbol{k}$ 的值来标志,正说明了这种联系.

根据前几节的讨论与固体物理关于能带的知识，可以得到下面的结论:

(1) 能量 $E_i(\boldsymbol{k})$ 在布里渊区的分布具有点群的对称性.

对于某个波矢 $\boldsymbol{k}$，波矢群 $G_{\boldsymbol{k}}$ 具有可允许表示* $\Gamma_1, \Gamma_2, \cdots \Gamma_n$，它们的维数分别为 $d_i(i=1,2,\cdots n)$. 由于 T 的不可约表示是一维的，所以 Γ_i 对 T 的分导表示 $\Gamma_i^T = d_i\Delta_{\boldsymbol{k}}$，$\Delta_{\boldsymbol{k}}$ 是波矢为 $\boldsymbol{k}$ 的 T 的不可约表示.

晶体哈密顿的本征函数 $\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ 即为 $\Delta_{\boldsymbol{k}}$ 的基矢，相应的本征能量为 $E(\boldsymbol{k})$，而 $\Gamma_i(i=1,2,\cdots n)$ 的基矢则由 d_i 个 $\boldsymbol{k}$ 值相同的不同的函数 $\psi_{\boldsymbol{k}}^1, \psi_{\boldsymbol{k}}^2, \cdots \psi_{\boldsymbol{k}}^{d_i}$ 构成，以 $\{\psi_{\boldsymbol{k}}^i\}$ 表示之，相应的本征能量为 $E_i(\boldsymbol{k})$.

如果空间群 G 对 $G_{\boldsymbol{k}}$ 的陪集分解为

$$G=\{\alpha_1|\boldsymbol{a}_1\}G_{\boldsymbol{k}}+\{\alpha_2|\boldsymbol{a}_2\}G_{\boldsymbol{k}}+\cdots+\{\alpha_f|\boldsymbol{a}_f\}G_{\boldsymbol{k}},$$

则不可约表示 $\alpha_1\boldsymbol{k}, \alpha_2\boldsymbol{k}, \cdots \alpha_f\boldsymbol{k}$ 构成波矢星，由 Γ_i 诱导的空间群的不可约表示基矢为 $\{\hat{\alpha}_p\psi_{\boldsymbol{k}}^i\}$ $(p=1, 2, \cdots f)$；其中 $\hat{\alpha}_p$ 代表与 $\{\alpha_p|\boldsymbol{a}_p\}$ 对应的算符. 由共轭表示基矢间的关系可知

$$\hat{\alpha}_p\psi_{\boldsymbol{k}}^i=\psi_{\alpha_p\boldsymbol{k}}^i,$$

即为相应的能量是 $E_i(\alpha_p\boldsymbol{k})$ 的本征函数，但 $\psi_{\alpha_p\boldsymbol{k}}^i(p=1,2,\cdots f)$ 是属 G 的同一不可约表示的基矢，故它们应与同一本征能量相对应.

$$E_i(\boldsymbol{k})=E_i(\alpha_p\boldsymbol{k}) \quad i=1,2,\cdots n, \quad p=1,2,\cdots f, \qquad (5.12\text{-}1)$$

n 是波矢群 $G_{\boldsymbol{k}}$ 可允许表示的数目，f 是波矢星的支数，α_p 是空间群点群的操作，因此(5.12-1)说明 $E(\boldsymbol{k})$ 具有点群的对称性，即 $\psi_{\boldsymbol{k}}, \psi_{\alpha_p\boldsymbol{k}}$ 等属于有相同能量的态. 根据式(5.12-1)，以有立方对称的晶体为例，如果能带的极值不在 $\boldsymbol{k}$ 空间的原点，而是在 Δ 轴上，则等能面是旋转椭球面，而且由于 Δ 点轨道的阶是 6，这样的椭球有六组.

(2) 一致性关系.

在晶体中，$\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ 应是 $\boldsymbol{k}$ 的连续函数，对 $\boldsymbol{k}$ 的任何值都适合，例如对于有面心立方对称的晶体. $\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ 可以做为 Γ 群，Δ 群及 X 群的基矢，能量 $E(\boldsymbol{k})$ 也是连续变化的，且在 Γ 点，Δ 点及 X 点

---

* 对波矢群我们感兴趣的是可允许表示，故以后说到波矢群的不可约表示均指其可允许表示.

分别对应于有关群的不可约表示. 由于 $\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ 在这几个群的共有元素的作用下，应有相同的变换性质，因此如果 $E_i(\boldsymbol{k})$ 在 Γ 点属不可约表示 Γ_1，当 $\boldsymbol{k}$ 由 0 变到 X 点时，$E_i(\boldsymbol{k})$ 所属的不可约表示并不是任意的，而只能属于某个不可约表示，在这个不可约表示中，对于同属 X 群与 Γ 群的操作. $\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ 有相同的变换性质，我们称这个有特殊要求的不可约表示与 Γ_1 是相容的，或满足一致性关系. 由于 Δ 群是 Γ 群与 X 群的子群，所以 Γ 群的不可约表示 Γ_i 的一组基矢 $\{\psi_{\boldsymbol{k}}^i(\boldsymbol{r})\}$ 同时被作为其子群 Δ 群的基矢时，所得的表示便是 Γ_i 对 Δ 群的分导表示. 对 X 群也如此.

由式(5.5-1)知 Γ_i 及 $X_{i'}$ 对 Δ 群的分导表示可简约成*

$$\Gamma_i^s = \sum_j a_{ij}\Delta_j,$$

$$X_{i'}^s = \sum_j a'_{i'j}\Delta_j. \qquad (5.12\text{-}2)$$

因此，满足式(5.12-2)的 Γ_i, Δ_j, $X_{i'}$ 是相容的，或称为满足一致性关系. 下面以上节的二维正方格子为例作具体加以说明.

$$\Gamma_1^s = \Delta_1, \quad \Gamma_3^s = \Delta_1, \quad \Gamma_5^s = \Delta_1 + \Delta_2,$$

$$\Gamma_2^s = \Delta_2, \quad \Gamma_4^s = \Delta_2;$$

$$X_1^s = \Delta_1, \quad X_4^s = \Delta_1 \quad X_2^s = \Delta_2, \quad X_3^s = \Delta_2.$$

因此，与 Δ_1 一致的不可约表示是 Γ_1, Γ_3, Γ_5, X_1 和 X_4，而与 Δ_2 一致的不可约表示是 Γ_2, Γ_4, Γ_5, X_2 和 X_3.

一致性关系对画出 $E(\boldsymbol{k})$ 关系图有重要意义，因为在各种计

---

* 波矢群 $G_{\boldsymbol{k}}$ 间的一致性关系与相应点群之间的一致性关系是相同的. 设 Γ 与 Δ 点的波矢群的可允许表示为 $\tau_i^{(\Gamma)}$ 与 $\tau_i^{(\Delta)}$，相应的表示矩阵为 $D_i^{(\Gamma)}$ 与 $D_i^{(\Delta)}$，则

$$\tau_i^{(\Gamma)s} = \sum_j a_{ij}\tau_j^{(\Delta)}, \quad D_i^{(\Gamma)}(\{\beta|\boldsymbol{R}_n\}) = \sum_j a_{ij}D_j^{(\Delta)}(\{\beta|\boldsymbol{R}_n\}),$$

$$e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}\Gamma_i(\beta) = \sum_j a_{ij}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}\Delta_j(\beta),$$

所以

$$\Gamma_i^s = \sum_j a_{ij}\Delta_j,$$

Γ_i 与 Δ_j 为与波矢群相应的点群的不可约表示.

表 5.12-1　简立方晶体波矢群间的一致性关系

表示	Γ_1	Γ_2	Γ_{12}	$\Gamma_{15'}$	$\Gamma_{25'}$	$\Gamma_{1'}$	$\Gamma_{2'}$	$\Gamma_{12'}$	Γ_{15}	Γ_{25}
与其一致的表示	Δ_1 Λ_1 Σ_1	Δ_2 Λ_2 Σ_4	$\Delta_1\Delta_2$ Λ_3 $\Sigma_1\Sigma_4$	$\Delta_1'\Delta_5$ $\Lambda_2\Lambda_3$ $\Sigma_2\Sigma_3\Sigma_4$	$\Delta_{2'}\Delta_5$ $\Lambda_1\Lambda_3$ $\Sigma_1\Sigma_2\Sigma_3$	$\Delta_{1'}$ Λ_2 Σ_2	$\Delta_{2'}$ Λ_1 Σ_3	$\Delta_{1'}\Delta_{2'}$ Λ_3 $\Sigma_2\Sigma_3$	$\Delta_1\Delta_5$ $\Lambda_1\Lambda_3$ $\Sigma_1\Sigma_3\Sigma_4$	$\Delta_2\Delta_5$ $\Lambda_2\Lambda_3$ $\Sigma_1\Sigma_2\Sigma_4$
表示	X_1	X_2	X_3X_4	$X_5X_{1'}$	$X_{2'}X_{3'}$	$X_{4'}$	$X_{5'}$	M_1 M_2	M_3 M_4	M_5
与其一致的表示	Δ_1 Z_1 S_1	Δ_2 Z_2 S_4	$\Delta_{2'}\Delta_{1'}$ Z_4Z_4 S_1S_4	$\Delta_5\Delta_{1'}$ $Z_2Z_3Z_2$ $S_2S_3S_2$	$\Delta_{2'}\Delta_2$ Z_2 Z_3 S_3 S_2	Δ_1 Z_3 S_3	Δ_5 Z_1Z_4 S_1S_4	Σ_1 Σ_4 Z_1 Z_1 T_1 T_2	Σ_1 Σ_4 Z_3 Z_3 $T_{2'}$ $T_{1'}$	$\Sigma_2\Sigma_3$ $Z_3\Sigma_4$ T_5

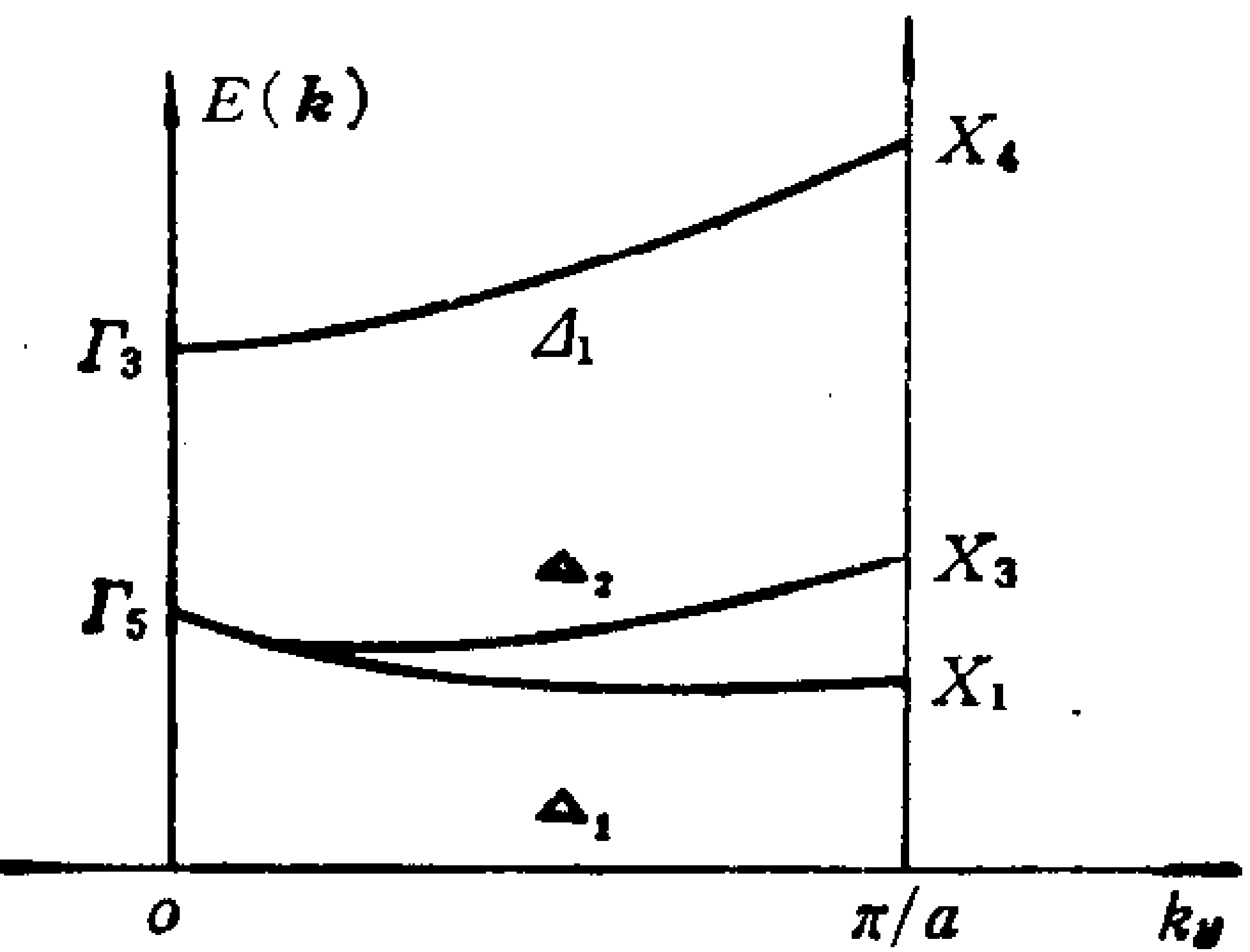


图 5.12-1　一致性关系示例

算能带的近似方法中，往往只能算出对称性较高的点的能量，根据一致性关系可将不同点的能量连接成 $E(\boldsymbol{k})$ 曲线. 例如，对二维正方格子，属 Γ_5 的能量 $E(\boldsymbol{k})$ 是二度简并的. 当 $\boldsymbol{k}$ 的值由 0 移到 $0 < k_y < \frac{\pi}{a}$ 的 Δ 轴上时，简并度取消. $E(\boldsymbol{k})$ 分成属于不可约表示 Δ_1 及 Δ_2 的两支，而当 $k_y = \frac{\pi}{a}$ 时，根据一致性关系，属于 Δ_1 的能量只能与属于 X_1 或 X_4 的能量相连，属于 Δ_2 的能量只能与属 X_2 或 X_3 的能量相连，如图 5.12-1 所示. 在表 5.12-1 中列出了简立方晶体波矢群之间的一致性关系.

§ 5.13 自由电子近似计算立方晶体的能带结构

本节将用自由电子近似计算简立方晶体的能带结构.

5.13.1 薛定谔方程及其解

薛定谔方程是

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi = E\psi. \tag{5.13-1}$$

设

$$\psi_{\boldsymbol{k}} = e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}e^{i\boldsymbol{K}_n\cdot\boldsymbol{r}}, \tag{5.13-2}$$

其中 $\boldsymbol{K}_n$ 是倒格矢. 对简立方格子

$$\boldsymbol{R}_n = a(\boldsymbol{i}n_1 + \boldsymbol{j}n_2 + \boldsymbol{k}n_3), \tag{5.13-3}$$

$$\boldsymbol{K}_n = \frac{2\pi}{a}(\boldsymbol{i}h_1 + \boldsymbol{j}h_2 + \boldsymbol{k}h_3). \tag{5.13-4}$$

设

$$\boldsymbol{k} = \frac{2\pi}{a}(\boldsymbol{i}\xi + \boldsymbol{j}\eta + \boldsymbol{k}\zeta), \tag{5.13-5}$$

能量

$$E(\boldsymbol{k}) = \frac{\hbar^2}{2m}(\boldsymbol{k} + \boldsymbol{K}_n)^2$$

$$= \frac{h^2}{2ma^2}[(h_1+\xi)^2+(h_2+\eta)^2+(h_3+\zeta)^2]. \qquad (5.13\text{-}6)$$

5.13.2 能量 $E(\boldsymbol{k})\boldsymbol{k}$ 所属的不可约表示及有关的基矢

这里只讨论能量 $E(\boldsymbol{k})$ 在[100]方向变化的情况.

(1) 取 $\boldsymbol{k}=0, E(\boldsymbol{k})=\frac{h^2}{2ma^2}(h_1^2+h_2^2+h_3^2)$.

(a) $h_1=h_2=h_3=0$,

$$\psi_{\boldsymbol{k}} = 常数.$$

显然这样的波函数属 Γ_1, $E(0)=0$.

(b) (h_1, h_2, h_3) 的值是 $(\pm 1, 0, 0), (0, \pm 1, 0), (0, 0, \pm 1)$,

$$E(\boldsymbol{k})=\frac{h^2}{2ma^2},\ \psi_{\boldsymbol{k}}=e^{\pm i\frac{2\pi}{a}x},\ e^{\pm i\frac{2\pi}{a}y},\ e^{\pm i\frac{2\pi}{a}z},$$

如用这 6 个波函数作基矢,设所得的表示是 Γ, 可以证明, 这个表示按简立方晶格 Γ 点波矢群不可约表示的简约结果是

$$\Gamma=\Gamma_1+\Gamma_{12}+\Gamma_{15}.$$

利用投影标符可以求得各不可约表示的基矢如下:

$$\Gamma_1:\ e^{i\frac{2\pi}{a}x}+e^{-i\frac{2\pi}{a}x}+e^{i\frac{2\pi}{a}y}+e^{-i\frac{2\pi}{a}y}+e^{i\frac{2\pi}{a}z}+e^{-i\frac{2\pi}{a}z},$$

或取

$$\cos\frac{2\pi}{a}x+\cos\frac{2\pi}{a}y+\cos\frac{2\pi}{a}z.$$

$$\Gamma_{12}:\quad \cos\frac{2\pi}{a}x-\cos\frac{2\pi}{a}y,$$

$$\cos\frac{2\pi}{a}z-\frac{1}{2}\left(\cos\frac{2\pi}{a}x+\cos\frac{2\pi}{a}y\right).$$

$$\Gamma_{15}:\quad \sin\frac{2\pi}{a}x,\ \sin\frac{2\pi}{a}y,\ \sin\frac{2\pi}{a}z.$$

(2) $\boldsymbol{k}=\boldsymbol{i}\frac{2\pi}{a}\xi$, 即 $\boldsymbol{k}$ 沿 Δ 轴.

(a) (h_1, h_2, h_3) 是 $(1, 0, 0)$ $E(\boldsymbol{k})=\frac{h^2}{2ma^2}(1+\xi)^2$.

$$\psi_k = e^{i\frac{2\pi}{a}(1+\xi)x}$$

属波矢群的不可约表示 Δ_1，在 C_{4v} 的操作下不变。

(b) (h_1, h_2, h_3) 是 $(\bar{1}, 0, 0)$，$E(\boldsymbol{k}) = \frac{h^2}{2ma^2}(\xi - 1)^2$。

$$\psi_k = e^{i\frac{2\pi}{a}(\xi-1)x}$$

属波矢群Δ的不可约表示 Δ_1。

(c) (h_1, h_2, h_3) 是 $(0, \pm 1, 0)$ 及 $(0, 0, \pm 1)$，

$$E(\boldsymbol{k}) = \frac{h^2}{2ma^2}(1 + \xi^2),$$

$$\psi_k = e^{i\frac{2\pi}{a}\xi x}\begin{cases} e^{i\frac{2\pi}{a}y}, \\ e^{-i\frac{2\pi}{a}y}, \\ e^{i\frac{2\pi}{a}z}, \\ e^{-i\frac{2\pi}{a}z}. \end{cases}$$

这些基矢组成的表示按Δ波矢群不可约表示的简约结果是

$$\Delta = \Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_5,$$

相应的基矢为

$$\Delta_1:\ e^{i\frac{2\pi}{a}\xi x}\left(\cos\frac{2\pi}{a}y + \cos\frac{2\pi}{a}z\right),$$

$$\Delta_2:\ e^{i\frac{2\pi}{a}\xi x}\left(\cos\frac{2\pi}{a}y - \cos\frac{2\pi}{a}z\right),$$

$$\Delta_5:\ e^{i\frac{2\pi}{a}\xi x}\sin\frac{2\pi}{a}y,\ e^{i\frac{2\pi}{a}\xi x}\sin\frac{2\pi}{a}z.$$

(3) X点，$\boldsymbol{k} = \boldsymbol{i}\frac{\pi}{a}$。

(a) $(h_1, h_2, h_3) = (0, 0, 0)$，$E(\boldsymbol{k}) = \frac{h^2}{8ma^2}$。

$$\psi_k = e^{i\frac{\pi}{a}x},$$

$$(h_1, h_2, h_3) = (-1, 0, 0),\quad E(\boldsymbol{k}) = \frac{h^2}{8ma^2},$$

$$\psi_k = e^{-i\frac{\pi}{a}x}.$$

以这两个波函数作基矢所组成的表示对X群不可约表示的简约是$X = X_1 + X_{4'}$，相应的基矢是：

$$X_1:\quad \cos\frac{\pi x}{a},$$

$$X_{4'}:\quad \sin\frac{\pi x}{a}.$$

(b) $(h_1, h_2, h_3) = (0, \pm 1, 0)$ 或 $(0, 0, \pm 1)$.

$$E(\boldsymbol{k}) = 5h^2/8ma^2,$$

$$\psi_k = e^{i\frac{\pi}{a}x} \cdot \begin{cases} e^{\pm i\frac{2\pi}{a}y}, \\ e^{\pm i\frac{2\pi}{a}z}, \end{cases}$$

$(h_1, h_2, h_3) = (-1, \pm 1, 0)$ 或 $(-1, 0, \pm 1)$,

$$E(\boldsymbol{k}) = \frac{5h^2}{8ma^2},$$

$$\psi_k = e^{-i\frac{\pi}{a}x} \cdot \begin{cases} e^{\pm i\frac{2\pi}{a}y}, \\ e^{\pm i\frac{2\pi}{a}z}. \end{cases}$$

以上面八个波函数作基矢，组成的表示按X群的简约为

$$X = X_1 + X_2 + X_{3'} + X_{4'} + X_{5'} + X_5,$$

相应的基矢是：

$$X_5:\quad \sin\frac{\pi x}{a}\sin\frac{2\pi}{a}y,\qquad \sin\frac{\pi x}{a}\sin\frac{2\pi z}{a}.$$

$$X_{5'}:\quad \cos\frac{\pi x}{a}\sin\frac{2\pi}{a}y,\qquad \cos\frac{\pi x}{a}\sin\frac{2\pi}{a}z.$$

$$X_{4'}:\quad \sin\frac{\pi x}{a}\left(\cos\frac{2\pi}{a}y + \cos\frac{2\pi}{a}z\right).$$

$$X_{3'}:\quad \sin\frac{\pi x}{a}\left(\cos\frac{2\pi}{a}y - \cos\frac{2\pi}{a}z\right).$$

$$X_2:\quad \cos\frac{\pi}{a}x\left(\cos\frac{2\pi y}{a} - \cos\frac{2\pi z}{a}\right).$$

$$X_1:\quad \cos\frac{\pi x}{a}\left(\cos\frac{2\pi}{a}y+\cos\frac{2\pi}{a}z\right).$$

能量 $E(\boldsymbol{k})$ 沿 (1，0，0) 方向的结果如图 5.13-1 所示，各点的连接是根据一致性关系得来的. 由于用的波函数是自由电子的波函数，因此各点能量简并度是很高的，远超过立方晶体对称所允许有的简并度.

用和上面相同的方法可求出 $E(\boldsymbol{k})$ 沿其他方向的变化.

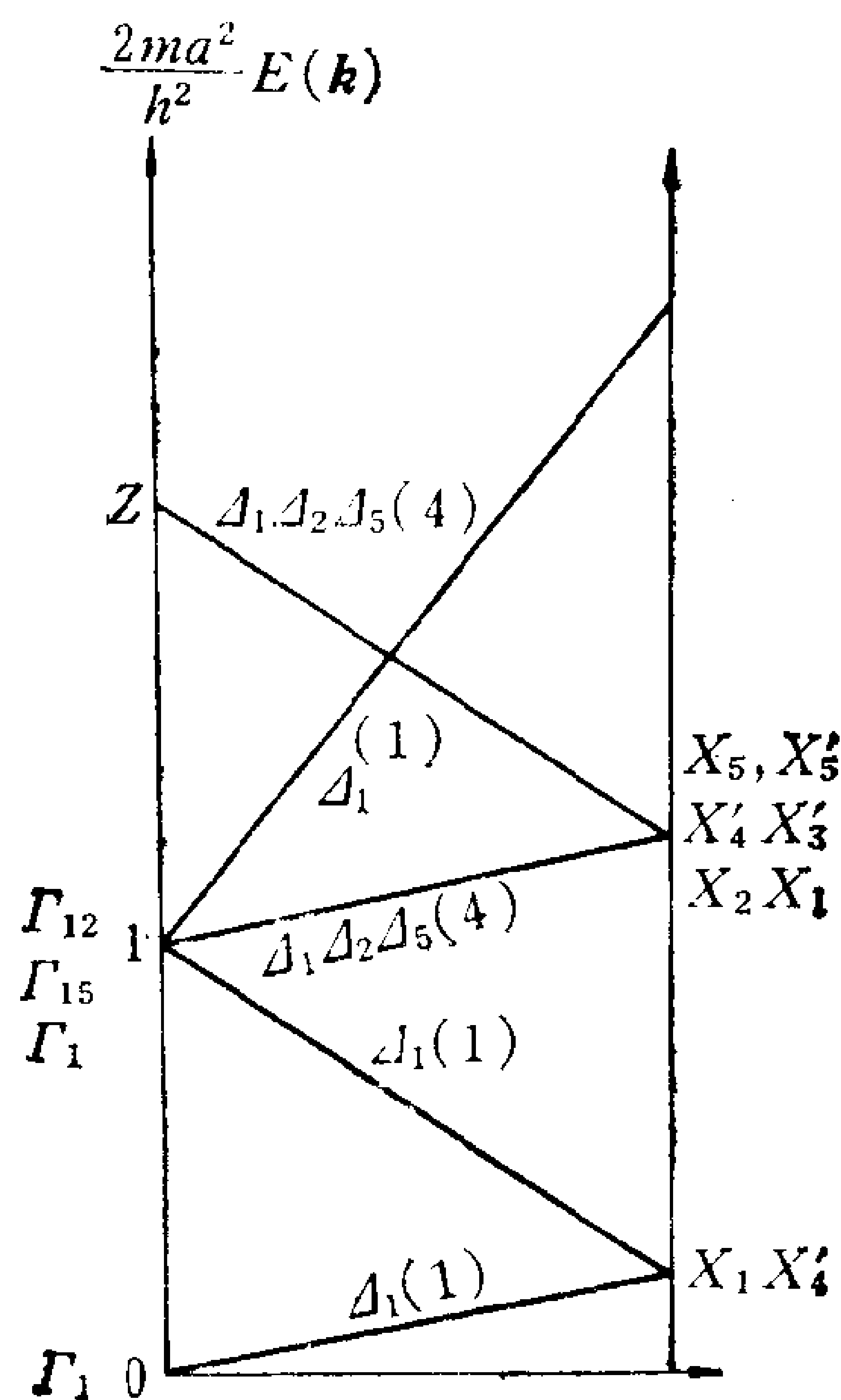


图 5.13-1

§ 5.14 非简单空间群不可约表示的诱导

对简单空间群，波矢群 $G_{\boldsymbol{k}}$ 的元素是 $\{\beta|\boldsymbol{b}\}$，$\boldsymbol{b}=\boldsymbol{R}_n$，$\{\beta|\boldsymbol{b}\}$ 是 $\{\varepsilon|\boldsymbol{R}_n\}$ 与 $\{\beta|0\}$ 的乘积，G_k 的不可约表示

$$D(\{\beta|\boldsymbol{b}\})=e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{R}_n}D(\{\beta|0\}),$$

而点群 $\{\beta|0\}$ 的表示是已知的．因此，对简单空间群来说，求 G_k 的可允许表示并不困难．对非简单空间群，G_k 的元素 $\{\beta|\boldsymbol{b}\}$ 中的 $\boldsymbol{b}$ 不一定是格矢 $\boldsymbol{R}_n$，因此 G_k 对平移群 T 作陪集分解的陪集代表不一定是点群操作 $\{\beta|0\}$，使得求 G_k 的不可约表示比较困难．本节即讨论如何处理这一问题．

5.14.1 表示的核

如群中某些元素的特征标等于该表示的维数，称这些元素组成该表示的核．表示 Δ 的核一般用 $K(\Delta)$ 来标志．

设 R 为表示 Δ 的核中的元素．根据定义，若 Δ 的维数为 d，与 Δ 相应的表示矩阵为 D，特征标为 χ_Δ，则

$$\chi_\Delta(R) = d = \chi_\Delta(E) \quad R \in K(\Delta), \tag{5.14-1}$$

即

$$D(R) \cdot\equiv\cdot D(E). \tag{5.14-2}$$

由于单位矩阵的相似变换仍是单位矩阵，而 $D(E)$ 是 d 维的单位矩阵，故 $D(R)$ 也是 d 维的单位矩阵，

$$D(R) = D(E). \tag{5.14-3}$$

可见，在表示的核中的元素，不仅在该表示中的特征标与不变元素相同，而且它的表示矩阵也必然与不变元素的相同．所以，这也是判别核中元素的判据．

例如平移群的不可约表示是一维的，对于不可约表示 $\boldsymbol{k}$（即用波矢 $\boldsymbol{k}$ 标志的不可约表示），满足 $e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n} = 1$ 的元素 $\{\varepsilon|\boldsymbol{R}_n\}$ 组成 T 的不可约表示 $\boldsymbol{k}$ 的核，用 T_k 来标志．

5.14.2 不变子群

如 G 的正则子群 H 的不可约表示 Δ 的核为 $K(\Delta)$，则 $K(\Delta)$ 是与 Δ 相应的第二类小群 $L^{II}(\Delta)$ 的不变子群．

设 K_1，K_2，$\cdots K_r$，$\cdots$ 为 $K(\Delta)$ 的元素，D 为 Δ 的表示矩阵，特征标为 χ_Δ，则

$$D(K_1) = D(E), \tag{5.14-4}$$

$$D(K_2) = D(E), \tag{5.14-5}$$

$$D(K_1K_2) = D(K_1)D(K_2) = D(E). \tag{5.14-6}$$

K_1K_2 也是 $K(\Delta)$ 中元素，故 $K(\Delta)$ 构成群. 若 A 为 $L^{II}(\Delta)$ 中任一元素，则

$$D(A^{-1}K_rA)\cdot\equiv\cdot D(K_r) = D(E), \tag{5.14-7}$$

$$D(A^{-1}K_rA)\cdot\equiv\cdot D(E),$$

$$\chi_\Delta(A^{-1}K_rA) = \chi_\Delta(E), \tag{5.14-8}$$

即

$$A^{-1}K_rA \in K(\Delta),$$

故 $K(\Delta)$ 是 $L^{II}(\Delta)$ 的不变子群，由于 $H \in L^{II}(\Delta)$，且 $K(\Delta) \in H$，所以 $K(\Delta)$ 当然也是H的不变子群.

因 $K(\Delta)$ 是 $L^{II}(\Delta)$ 的不变子群，在商群 $L^{II}(\Delta)/K(\Delta)$ 中 $K(\Delta)$ 相当于不变元素. 由于商群的不变元素与陪集都与群中的几个元素对应，商群 $L^{II}(\Delta)/K(\Delta)$ 与 $L^{II}(\Delta)$ 同态.

5.14.3 表示的产生

由于商群 $L^{II}(\Delta)/K(\Delta)$ 与 $L^{II}(\Delta)$ 同态，可用 $L^{II}(\Delta)/K(\Delta)$ 的表示产生 $L^{II}(\Delta)$ 的表示，即用 $L^{II}(\Delta)/K(\Delta)$ 不变元素及其陪集的表示矩阵作为 $L^{II}(\Delta)$ 中相应元素的表示矩阵. 容易证明，这样得到的 $L^{II}(\Delta)$ 的表示矩阵必构成群，所以可作为 $L^{II}(\Delta)$ 的表示.设

$$L^{II}(\Delta) = A_1K(\Delta) + A_2K(\Delta) + \cdots + A_{l/k}K(\Delta). \tag{5.14-9}$$

式中 l 和 k 分别为 $L^{II}(\Delta)$ 和 $K(\Delta)$ 的阶. $L^{II}(\Delta)/K(\Delta)$ 的元素用 $\alpha_1, \alpha_2, \cdots\alpha_{l/k}$ 代表，α_p 对应于陪集 $A_pK(\Delta)$ $(p = 1, 2, \cdots l/k)$. 若 $L^{II}(\Delta)/K(\Delta)$ 的表示矩阵为 $\Gamma(\alpha_p)$，$L^{II}(\Delta)$ 中的元素可写为 A_pK_r，$r = 1, 2, \cdots k$. 则可产生 $L^{II}(\Delta)$ 的表示矩阵

$$D(A_pK_r) = \Gamma(\alpha_p). \tag{5.14-10}$$

同样有

$$D(A_qK_s) = \Gamma(\alpha_q) \quad K_s \in K(\Delta). \tag{5.14-11}$$

如果陪集 $A_pK(\Delta)A_qK(\Delta) = A_tK(\Delta)$，即 $\alpha_p\alpha_q = \alpha_t$，则

$$D(A_pK_rA_qK_s) = D(A_tK_\mu) = \Gamma(\alpha_t), \quad K_\mu \in K(\Delta),$$
$$D(A_pK_r)D(A_qK_s) = \Gamma(\alpha_p)\Gamma(\alpha_q) = \Gamma(\alpha_p \cdot \alpha_q) = \Gamma(\alpha_t),$$
$$D(A_pK_rA_qK_s) = D(A_p \cdot K_r)D(A_qK_s), \qquad (5.14\text{-}12)$$
即这样产生的矩阵构成群，可作为 $L^{\text{II}}(\Delta)$ 的表示. 由上所述，在此表示中处于同一陪集中的 k 个元素具有全同的表示矩阵，即 $L^{\text{II}}(\Delta)$ 的表示矩阵只是 $L^{\text{II}}(\Delta)/K(\Delta)$ 的表示矩阵重复出现 k 次. 因而，如 $L^{\text{II}}(\Delta)/K(\Delta)$ 的表示是不可约的，则由之产生的 $L^{\text{II}}(\Delta)$ 的表示也是不可约的.

完全类似，由于 $K(\Delta)$ 也是H的不变子群，H和 $H/K(\Delta)$ 同态，因而由 $H/K(\Delta)$ 的不可约表示也能产生H的不可约表示.

5.14.4 用 $L^{\text{II}}(\Delta)/K$ 可产生 $L^{\text{II}}(\Delta)$ 的可允许表示

令

$$H = B_1K(\Delta) + B_2K(\Delta) + \cdots + B_{h/k}K(\Delta), \quad (5.14\text{-}13)$$
其中 h 为H的群阶. 由上式及式 (5.14-9) 可见，商群 $H/K(\Delta)$ 是 $L^{\text{II}}(\Delta)/K(\Delta)$ 的子群. 设 $L_{\text{II}}(\Delta)/K(\Delta)$ 有不可约表示 Γ_i，其对 $H/K(\Delta)$ 的分导表示满足

$$\Gamma_i^s = mr_i, \qquad (5.14\text{-}14)$$
r_i 为 $H/K(\Delta)$ 的某一不可约表示，m 为正整数. 由于 $K(\Delta)$是H的不可约表示的核，$H/K(\Delta)$ 的不可约表示可以产生H的不可约表示 Δ，这样由上式可见便可由 $L^{\text{II}}(\Delta)/K(\Delta)$ 的不可约表示得到 $L^{\text{II}}(\Delta)$ 的不可约表示 Γ'，且满足对H的分导关系

$$\Gamma'^s = m\Delta, \qquad (5.14\text{-}15)$$
即可找到 $L^{\text{II}}(\Delta)$ 的可允许表示.

然而，并非由所有 $L^{\text{II}}(\Delta)/K(\Delta)$ 的不可约表示产生出来的都是可允许表示，所以应作必要的选择.

5.14.5 求非简单空间群不可约表示的步骤

非简单空间群操作的类型是 $\{\alpha|\boldsymbol{R}_n + \boldsymbol{\tau}\}$，根据本节的讨论，可概括出如下求不可约表示的方法:

(1) 找出空间群的第二类小群，即波矢群 G_k;

(2) 求 G_k 的核群 T_k，即特征标为 1 的不变子群;

(3) 求出 G_k/T_k 不可约表示的特征标;

(4) 由 G_k/T_k 的不可约表示产生 G_k 的不可约表示;

(5) 找出 G_k 的可允许表示;

(6) 由可允许表示诱导空间群的不可约表示.

例 二维非简单空间群.

如果二维空间群具有操作 $\{\alpha_1|\boldsymbol{R}_n\}$、$\{\alpha_2|\boldsymbol{R}_n+\boldsymbol{\tau}\}$、$\{\alpha_3|\boldsymbol{R}_n\}$、$\{\alpha_4|\boldsymbol{R}_n+\boldsymbol{\tau}\}$，$\boldsymbol{R}_n=\boldsymbol{i}n_1a+\boldsymbol{j}n_2b \quad \boldsymbol{\tau}=\boldsymbol{i}\cdot\dfrac{a}{2}$，则 α_1，α_2，α_3，α_4 对 x，y 的作用如表 5.14-1 所示.

表 5.14-1

	x	y
α_1	x	y
α_2	x	$\bar{y}$
α_3	$\bar{x}$	$\bar{y}$
α_4	$\bar{x}$	y

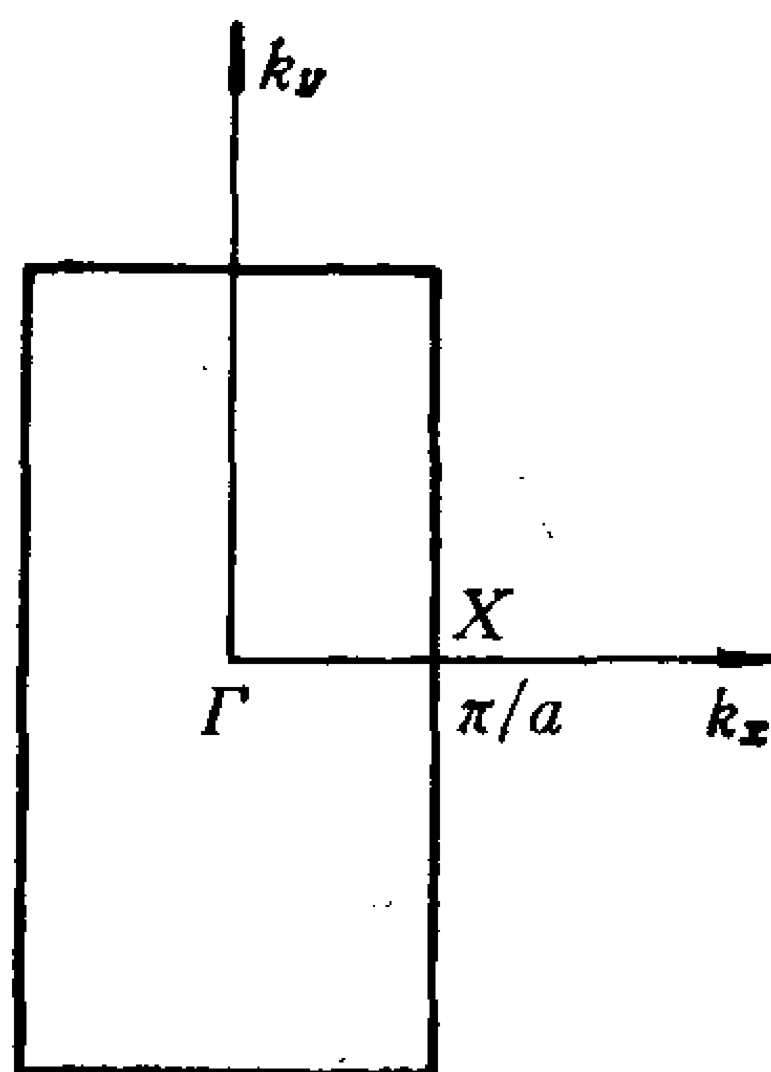


图 5.14-1

下面我们求 $\boldsymbol{k}=\boldsymbol{i}\dfrac{\pi}{a}$ (即 X 点) 的不可约表示. 根据上述的步骤:

(1) G_k 的元素:

$\{\alpha_1|\boldsymbol{R}_n\}$，$\{\alpha_2|\boldsymbol{R}_n+\boldsymbol{\tau}\}$，$\{\alpha_3|\boldsymbol{R}_n\}\{\alpha_4|\boldsymbol{R}_n+\boldsymbol{\tau}\}$.

(2) G_k 的核群 T_k: T_k 的元素 $\{\varepsilon|\boldsymbol{R}_n\}$ 满足条件 $e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}=1$，$\boldsymbol{k}=\boldsymbol{i}\dfrac{\pi}{a}$，即要求 $\dfrac{\pi}{a}(n_1a)=2\pi m$，即 $n_1=2m$，T_k 中包含 n_1 是偶数的 $\boldsymbol{R}_n$ 所组成的操作 $\{\varepsilon|\boldsymbol{R}_n\}$，$\boldsymbol{R}_n=\boldsymbol{i}2ma+\boldsymbol{j}n_2b$.

(3) 商群 $G_{\boldsymbol{k}}/T_{\boldsymbol{k}}$ 包含下列八个元素：

A_1: $\{\alpha_1|0\}$, A_2: $\{\alpha_2|\boldsymbol{\tau}\}$: A_3: $\{\alpha_3|0\}$,

A_4: $\{\alpha_4|\boldsymbol{\tau}\}$, A_5: $\{\alpha_1|\boldsymbol{i}a\}$, A_6: $\{\alpha_2|\boldsymbol{\tau}+\boldsymbol{i}a\}$,

A_7 $\{\alpha_3|\boldsymbol{i}a\}$, A_8: $\{\alpha_4|\boldsymbol{\tau}+\boldsymbol{i}a\}$.

表 5.14-2 是这八个元素的乘积表. 注意 $\{\alpha_1|\boldsymbol{i}2a\}$ 与 $\{\alpha_1|0\}$ 相同.

表 5.14-2

	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6	A_7	A_8
A_1	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6	A_7	A_8
A_2	A_2	A_5	A_4	A_7	A_6	A_1	A_8	A_3
A_3	A_8	A_3	A_1	A_6	A_7	A_4	A_5	A_2
A_4	A_4	A_3	A_2	A_1	A_8	A_7	A_6	A_5
A_5	A_5	A_6	A_7	A_8	A_1	A_7	A_3	A_4
A_6	A_6	A_2	A_8	A_3	A_2	A_5	A_4	A_7
A_7	A_7	A_4	A_5	A_2	A_3	A_8	A_1	A_6
A_8	A_8	A_7	A_6	A_5	A_4	A_3	A_2	A_1

特征标表如表 5.14-3 所示.

表 5.14-3

	$C_1(A_1)$	$C_2(A_5)$	$C_3(A_2, A_6)$	$C_4(A_3, A_7)$	$C_5(A_4, A_8)$
Γ_1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	1	−1	−1
Γ_3	1	1	−1	1	−1
Γ_4	1	1	−1	−1	1
Γ_5	2	−2	0	0	0

如以 $G_{\boldsymbol{k}}/T_{\boldsymbol{k}}$ 的不可约表示产生 $G_{\boldsymbol{k}}$ 的不可约表示，可以看出，只有 $\Gamma_5^{\boldsymbol{k}}(\{\varepsilon|\boldsymbol{R}_n\})=2e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}$, $\left(\boldsymbol{k}=\boldsymbol{i}\dfrac{\pi}{a}\right)$, 即 Γ_5 是可允许表示. 因此，可以诱导空间群的不可约表示，其不可约表示的特征标如表 5.14-4 所示。

表 5.14-4

	$\{\alpha_1|t_e\}$	$\{\alpha_1|t_e+ia\}$	$\{\alpha_2|\tau+t_e\}$ $\{\alpha_2|\tau+t_0\}$	$\{\alpha_3|t_e\}$ $\{\alpha_3|t_0\}$	$\{\alpha_4|\tau+t_e\}$ $\{\alpha_4|\tau+t_0\}$
X_1	2	−2	0	0	0

$t_e = i\cdot 2na + jn_2b$, $t_0 = i(2n+1)a + jn_2b$.

可以看出，在 X 点不可约表示有下面的特点：

(1) 波矢群不可约表示没有一维的，只有二维的，能带是二度简并的，这种现象又称沾粘 (sticking) 现象.

(2) G_k/T_k 不仅包括可产生 X 点波矢群的不可约表示，而且可以产生 Γ 点波矢群的不可约表示. 例如，Γ_1, Γ_2, Γ_3, Γ_4 是 Γ 点的 G_k 的不可约表示. 这种群称为扩展群. 因为，如 $e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}=1$，$e^{im\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}=1$，$m$ 是任何整数，则使 $\boldsymbol{k}$ 不变的操作，也必使 $m\boldsymbol{k}$ 不变. 因此，对一般情况，G_k/T_k 不仅可产生波矢群 G_k 的可允许表示，而且可产生波矢群 G_{mk} 的可允许表示.

§ 5.15 金刚石型晶体（空间群 O_h^7）波矢群的不可约表示的特征标

金刚石型晶体是两个有相对平移 $\boldsymbol{\tau}=\frac{a}{4}(\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k})$的面心格子套起来组成的. 空间群的操作有两种类型：一种是 $\{\alpha|\boldsymbol{R}_n\}$，$\alpha$ 是点群 T_d 的操作，共有 24 个；另一种是 $\{\alpha'|\boldsymbol{R}_n+\boldsymbol{\tau}\}$，$\alpha'$ 是点群 O_h 操作中和 T_d 不相同的操作，$\boldsymbol{R}_n=n_1\boldsymbol{t}_1+n_2\boldsymbol{t}_2+n_3\boldsymbol{t}_3$.

$$\boldsymbol{t}_1=\frac{a}{2}(\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}),\ \boldsymbol{t}_2=\frac{a}{2}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{i}),$$

$$\boldsymbol{t}_3=\frac{a}{2}(\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}),\quad \boldsymbol{\tau}=\frac{a}{4}(\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}).$$

倒格子基矢

$$\boldsymbol{b}_1=\frac{2\pi}{a}(-\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}),\quad \boldsymbol{b}_2=\frac{2\pi}{a}(\boldsymbol{i}-\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}),$$

表 5.15-1　O_h^7 的对称操作

类	Herring 的操作符号	对 (x, y, z) 的影响：原点在原子上	对 (x, y, z) 的影响：原点在原胞中二原子的中点
E	$\{\varepsilon\|0\}$	x, y, z	xyz
$3C_4^2$	$\{\delta_{2x}\|0\}$	$x, \bar{y}, \bar{z}$	$x, \bar{y}-\frac{a}{4}, \bar{z}-\frac{a}{4}$
	$\{\delta_{2y}\|0\}$	$\bar{x}, y, \bar{z}$	$\bar{x}-\frac{a}{4}, y, \bar{z}-\frac{a}{4}$
	$\{\delta_{2z}\|0\}$	$\bar{x}, \bar{y}, z$	$\bar{x}-\frac{a}{4}, \bar{y}-\frac{a}{4}, z$
$6iC_4$	$\{\sigma_{4x}\|0\}$	$\bar{x}, z, \bar{y}$	$\bar{x}-\frac{a}{4}, z, \bar{y}-\frac{a}{4}$
	$\{\sigma_{4x}\|0\}$	$\bar{x}, \bar{z}, y$	$\bar{x}-\frac{a}{4}, \bar{z}-\frac{a}{4}, y$
	$\{\sigma_{4y}\|0\}$	$\bar{z}, \bar{y}, x$	$\bar{z}-\frac{a}{4}, \bar{y}-\frac{a}{4}, x$
	$\{\sigma_{4y}^{-1}\|0\}$	$z, \bar{y}, \bar{x}$	$z, \bar{y}-\frac{a}{4}, \bar{x}-\frac{a}{4}$
	$\{\sigma_{4z}\|0\}$	$y, \bar{x}, \bar{z}$	$y, \bar{x}-\frac{a}{4}, \bar{z}-\frac{a}{4}$
	$\{\sigma_{4z}^{-1}\|0\}$	$\bar{y}, x, \bar{z}$	$y-\frac{a}{4}, x, \bar{z}-\frac{a}{4}$
$6iC_2$	$\{\rho_{xy}\|0\}$	$\bar{y}, \bar{x}, z$	$\bar{y}-\frac{a}{4}, \bar{x}-\frac{a}{4}, z$
	$\{\rho_{x\bar{y}}\|0\}$	y, x, z	y, x, z
	$\{\rho_{xz}\|0\}$	$\bar{z}, y, \bar{x}$	$\bar{z}-\frac{a}{4}, y, \bar{x}-\frac{a}{4}$
	$\{\rho_{x\bar{z}}\|0\}$	z, y, x	zyx
	$\{\rho_{yz}\|0\}$	$x, \bar{z}, \bar{y}$	$x, \bar{z}-\frac{a}{4}, \bar{y}-\frac{a}{4}$
	$\{\rho_{y\bar{z}}\|0\}$	x, z, y	x, z, y
$8C_3$	$\{\delta_{3xyz}\|0\}$	z, x, y	z, x, y
	$\{\delta_{3xyz}^{-1}\|0\}$	y, z, x	y, z, x
	$\{\delta_{3xy\bar{z}}\|0\}$	$\bar{z}, x, \bar{y}$	$\bar{z}-\frac{a}{4}, x, \bar{y}-\frac{a}{4}$
	$\{\delta_{3xy\bar{y}}^{-1}\|0\}$	$y, \bar{z}, \bar{x}$	$y, \bar{z}-\frac{a}{4}, \bar{x}-\frac{a}{4}$
	$\{\delta_{3\bar{x}y\bar{y}}\|0\}$	$z, \bar{x}, \bar{y}$	$z, \bar{x}-\frac{a}{4}, \bar{y}-\frac{a}{4}$
	$\{\delta_{3\bar{x}y\bar{y}}^{-1}\|0\}$	$\bar{y}, \bar{z}, x$	$\bar{y}-\frac{a}{4}, \bar{z}-\frac{a}{4}, x$
	$\{\delta_{3x\bar{y}}\|0\}$	$\bar{z}, \bar{x}, y$	$\bar{z}-\frac{a}{4}, \bar{x}-\frac{a}{4}, y$

类	Herring 的操作符号	对 (x, y, z) 的 影 响	
		原点在原子上	原点在原胞中二原子的中点
	$\{\delta^{-1}_{3x\bar{y}\bar{z}}\|0\}$	$\bar{y},\ z,\ \bar{x}$	$\bar{y}-\frac{a}{4}, z, \bar{x}-\frac{a}{4}$
i	$\{i\|\tau\}$	$\bar{x}+\frac{a}{4},\ \bar{y}+\frac{a}{4},\ \bar{z}+\frac{a}{4}$	$\bar{x}\bar{y}\bar{z}$
$3iC_4^2$	$\{\rho_x\|\tau\}$	$\bar{x}+\frac{a}{4},\ y+\frac{a}{4},\ z+\frac{a}{4}$	$\bar{x},\ y+\frac{a}{4},\ z+\frac{a}{4}$
	$\{\rho_y\|\tau\}$	$x+\frac{a}{4},\ \bar{y}+\frac{a}{4},\ z+\frac{a}{4}$	$x+\frac{a}{4}, \bar{y}, z+\frac{a}{4}$
	$\{\rho_z\|\tau\}$	$x+\frac{a}{4},\ y+\frac{a}{4},\ \bar{z}+\frac{a}{4}$	$x+\frac{a}{4},\ y+\frac{a}{4},\ \bar{z}$
$6C_4$	$\{\delta_{4z}\|\tau\}$	$\bar{y}+\frac{a}{4},\ x+\frac{a}{4},\ z+\frac{a}{4}$	$\bar{y},\ x+\frac{a}{4},\ z+\frac{a}{4}$
	$\{\delta^{-1}_{4z}\|\tau\}$	$y+\frac{a}{4},\ \bar{x}+\frac{a}{4},\ z+\frac{a}{4}$	$y+\frac{a}{4}, \bar{x}, z+\frac{a}{4}$
	$\{\delta_{4x}\|\tau\}$	$x+\frac{a}{4},\ \bar{z}+\frac{a}{4},\ y+\frac{a}{4}$	$x+\frac{a}{4}, \bar{z}, y+\frac{a}{4}$
	$\{\delta^{-1}_{4x}\|\tau\}$	$x+\frac{a}{4},\ z+\frac{a}{4},\ \bar{y}+\frac{a}{4}$	$x+\frac{a}{4},\ z+\frac{a}{4},\ \bar{y}$
	$\{\delta_{4y}\|\tau\}$	$z+\frac{a}{4},\ y+\frac{a}{4},\ \bar{x}+\frac{a}{4}$	$z+\frac{a}{4},\ y+\frac{a}{4},\ \bar{x}$
	$\{\delta^{-1}_{4y}\|\tau\}$	$\bar{z}+\frac{a}{4},\ y+\frac{a}{4},\ x+\frac{a}{4}$	$\bar{z},\ y+\frac{a}{4},\ x+\frac{a}{4}$
$6C_2$	$\{\delta_{2xy}\|\tau\}$	$y+\frac{a}{4},\ x+\frac{a}{4},\ \bar{z}+\frac{a}{4}$	$y+\frac{a}{4},\ x+\frac{a}{4},\ \bar{z}$
	$\{\delta_{2xz}\|\tau\}$	$z+\frac{a}{4},\ \bar{y}+\frac{a}{4},\ x+\frac{a}{4}$	$z+\frac{a}{4}, \bar{y}, x+\frac{a}{4}$
	$\{\delta_{2yz}\|\tau\}$	$\bar{x}+\frac{a}{4},\ z+\frac{a}{4},\ y+\frac{a}{4}$	$\bar{x},\ z+\frac{a}{4},\ y+\frac{a}{4}$
	$\{\delta_{2x\bar{y}}\|\tau\}$	$\bar{y}+\frac{a}{4},\ \bar{x}+\frac{a}{4},\ \bar{z}+\frac{a}{4}$	$\bar{y},\ \bar{x},\ \bar{z}$
	$\{\delta_{2x\bar{z}}\|\tau\}$	$\bar{z}+\frac{a}{4},\ \bar{y}+\frac{a}{4},\ \bar{x}+\frac{a}{4}$	$\bar{z},\ \bar{y},\ \bar{x}$
	$\{\delta_{2y\bar{z}}\|\tau\}$	$\bar{x}+\frac{a}{4},\ \bar{z}+\frac{a}{4},\ \bar{y}+\frac{a}{4}$	$\bar{x},\ \bar{z},\ \bar{y}$
$8iC_3$	$\{\sigma_{6xyz}\|\tau\}$	$\bar{z}+\frac{a}{4},\ \bar{x}+\frac{a}{4},\ \bar{y}+\frac{a}{4}$	$\bar{z},\ \bar{x},\ \bar{y}$
	$\{\sigma^{-1}_{6xyz}\|\tau\}$	$\bar{y}+\frac{a}{4},\ \bar{z}+\frac{a}{4},\ \bar{x}+\frac{a}{4}$	$\bar{y},\ \bar{z},\ \bar{x}$
	$\{\sigma_{6\bar{x}y\bar{z}}\|\tau\}$	$\bar{z}+\frac{a}{4},\ x+\frac{a}{4},\ y+\frac{a}{4}$	$\bar{z},\ x+\frac{a}{4},\ y+\frac{a}{4}$

类	Herring 的操作符号	对 (x, y, z) 的影响	
		原点在原子上	原点在原胞中二原子的中点
	$\{\sigma^{-1}_{6\bar{x}y\bar{z}}\|\boldsymbol{\tau}\}$	$y+\frac{a}{4},\ z+\frac{a}{4},\ \bar{x}+\frac{a}{4}$	$y+\frac{a}{4},\ z+\frac{a}{4},\ \bar{x}$
	$\{\sigma_{6x\bar{y}\bar{z}}\|\boldsymbol{\tau}\}$	$z+\frac{a}{4},\ x+\frac{a}{4},\ \bar{y}+\frac{a}{4}$	$z+\frac{a}{4},\ x+\frac{a}{4},\ y$
	$\{\sigma^{-1}_{6x\bar{y}\bar{z}}\|\boldsymbol{\tau}\}$	$y+\frac{a}{4},\ \bar{z}+\frac{a}{4},\ x+\frac{a}{4}$	$y+\frac{a}{4},\bar{z},x+\frac{a}{4}$
	$\{\sigma_{6xy\bar{z}}\|\boldsymbol{\tau}\}$	$z+\frac{a}{4},\ \bar{x}+\frac{a}{4},\ y+\frac{a}{4}$	$z+\frac{a}{4},\bar{x},y+\frac{a}{4}$
	$\{\sigma^{-1}_{6xy\bar{z}}\|\boldsymbol{\tau}\}$	$\bar{y}+\frac{a}{4},\ z+\frac{a}{4},\ x+\frac{a}{4}$	$\bar{y},\ z+\frac{a}{4},\ x+\frac{a}{4}$

$$\boldsymbol{b}_3=\frac{2\pi}{a}(\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}-\boldsymbol{k}).$$

表 5.15-1 列出 O_h^7 的 G/T 的操作常用的操作符号，以及对于两种原点选择对 (x, y, z) 的影响.

下面将讨论几个对称性较高的点的波矢群不可约表示的特征标.

(1) Γ 点:

这点的 $G_{\boldsymbol{k}}/T_{\boldsymbol{k}}$ 与全部点群的操作同构，特征表与 O_h 群相同.

(2) X 点: $G_{\boldsymbol{k}}$ 包括下面 16 种类型的操作:

$\{\varepsilon|\boldsymbol{R}_n\}$, $\{\delta_{2x}|\boldsymbol{R}_n\}$, $\{\delta_{2y}|\boldsymbol{R}_n)$, $\{\delta_{2z}|\boldsymbol{R}_n\}$, $\{\delta_{2yz}|\boldsymbol{\tau}+\boldsymbol{R}_n\}$,
$\{\delta_{2\bar{y}z}|\boldsymbol{\tau}+\boldsymbol{R}_n\}$, $\{\delta_{4x}|\boldsymbol{\tau}+\boldsymbol{R}_n\}$, $\{\delta_{4x}^{-1}|\boldsymbol{\tau}+\boldsymbol{R}_n\}$,
$\{i|\boldsymbol{\tau}+\boldsymbol{R}_n\}$, $\{\rho_x|\boldsymbol{\tau}+\boldsymbol{R}_n\}$, $\{\rho_y|\boldsymbol{\tau}+\boldsymbol{R}_n\}$, $\{\rho_z|\boldsymbol{\tau}+\boldsymbol{R}_n\}$,
$\{\rho_{yz}|\boldsymbol{R}_n\}$, $\{\rho_{\bar{y}z}|R_n\}$, $\{\sigma_{4x}|\boldsymbol{R}_n\}$, $\{\sigma_{4x}^{-1}|\boldsymbol{R}_n\}$.

(i) $T_{\boldsymbol{k}}$ 包含的元素 $\{\varepsilon|\boldsymbol{R}_n\}$. $\boldsymbol{R}_n=n_1\boldsymbol{t}_1+n_2\boldsymbol{t}_2+n_3\boldsymbol{t}_3$, 由 $e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}=1$ 及 $\boldsymbol{k}=\boldsymbol{i}\cdot\frac{2\pi}{a}$ 得 $\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n=\pi(n_2+n_3)=2\pi\cdot$整数 $n_2+n_3=$ 偶数，即对 $T_{\boldsymbol{k}}$ 中的 $\{\varepsilon|\boldsymbol{R}_n\}$, $\boldsymbol{R}_n$ 中的 n_2+n_3 必须是偶数.

(ii) $G_{\boldsymbol{k}}/T_{\boldsymbol{k}}$ 包含的元素是 $G_{\boldsymbol{k}}/T$ 与 $G_{\boldsymbol{k}}/T\{\varepsilon|\boldsymbol{t}_1\}$ 等 32 个元素. 这 32 个元素分为 14 类，4 个可允许的不可约表示的特征

标列于表 5.15-2，其他 10 个不可约表示对 X 点来说是不允许的，但这 10 个不可约表示可产生出 Γ 点波矢群的不可约表示.

表 5.15-2

X/T_k 元素数	类	可允许的不可约表示的特征标			
		总　　数　　4			
总数 32	总数 14	X_1	X_2	X_3	X_4
1	$\{\varepsilon\|0\}$	2	2	2	2
1	$\{\varepsilon\|\boldsymbol{t}_3\}$	-2	-2	-2	-2
4	$\{\delta_{2y},\ \delta_{2z}\|0,\ \boldsymbol{t}_3\}$	0	0	0	0
	$\{\delta_{2y}\|0\}$, $\{\delta_{2z}\|0\}$				
	$\{\delta_{2y}\|\boldsymbol{t}_3\}$, $\{\delta_{2z}\|\boldsymbol{t}_3\}$				
1	$\{\delta_{2x}\|0\}$	2	2	-2	-2
1	$\{\delta_{2x}\|\boldsymbol{t}_3\}$	-2	-2	2	2
4	$\{\delta_{4x}\delta_{4x}^{-1}\|\boldsymbol{\tau}\}$	0	0	0	0
	$\{\delta_{4x}\delta_{4x}^{-1}\|\boldsymbol{\tau},\ \boldsymbol{\tau}+\boldsymbol{t}_3\}$				
2	$\{i\|\boldsymbol{\tau},\ \boldsymbol{\tau}+\boldsymbol{t}_3\}$	0	0	0	0
2	$\{\rho\|\boldsymbol{\tau},\ \boldsymbol{\tau}+\boldsymbol{t}_3\}$	0	0	0	0
4	$\{\rho_y,\ \rho_z\|\boldsymbol{\tau},\ \boldsymbol{\tau}+\boldsymbol{t}_3\}$	0	0	0	0
2	$\{\rho_{yz},\ \rho_{\bar{y}z}\|0\}$	2	-2	0	0
2	$\{\delta_{2yz}\|\boldsymbol{\tau}+\boldsymbol{t}_3\}$, $\{\delta_{2\bar{y}z}\|\boldsymbol{\tau}\}$	0	0	-2	2
4	$\{\sigma_{4x},\sigma_{4x}^{-1}\|0\}\{\sigma_{4x},\sigma_{4x}^{-1}\|\boldsymbol{t}_z\}$	0	0	0	0
2	$\{\delta_{2yz}\|\boldsymbol{\tau}\}$, $\{\delta_{2\bar{y}z}\|\boldsymbol{\tau}+\boldsymbol{t}_3\}$	0	0	2	-2
2	$\{\rho_{yz}\cdot\rho_{\bar{y}z}\|\boldsymbol{t}_3\}$	-2	2	0	0

(2) W 点. 波矢群的点群操作属 D_{2d}. 用和上面相同的方法可以证明 W 点的 G_k/T_k 共有 32 个元素 14 类. 表 5.15-3 列出了 W 点波矢群可允许表示的特征标.

(3) Δ 点：点群操作部分属 C_{4v}，特征标是 C_{4v} 不可约表示特征标乘以 $e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{b}}$，$\boldsymbol{b}$ 是空间群操作的平移部分. 这是因为，在此情形下 $\boldsymbol{k}$ 在 Δ 轴上，即 $\boldsymbol{k}=k_x\boldsymbol{i}$. 若设 $\boldsymbol{b}=b_x\boldsymbol{i}+b_y\boldsymbol{j}+b_z\boldsymbol{k}$，则 $\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{b}=k_xb_x$. 由于 Δ 群中的转动操作 β 必使 $\boldsymbol{i}$ 方向的分量不变，故

$$\beta\boldsymbol{\tau}=b_x\boldsymbol{i}+b'_y\boldsymbol{j}+b'_z\boldsymbol{k},$$

表　5.15-3

W/T_k 元素数	操　　作	可允许表示的特征标	
		W_1	W_2
1	$\{\varepsilon\|0\}$	2	2
1	$\{\varepsilon\|\boldsymbol{t}_1\}$	$-2i$	$-2i$
1	$\{\varepsilon\|\boldsymbol{t}_2\}$	$2i$	$2i$
1	$\{\varepsilon\|\boldsymbol{t}_3\}$	-2	-2
2	$\{\delta_{2x}\|0,\ \boldsymbol{t}_3\}$	0	0
2	$\{\delta_{2x}\|\boldsymbol{t}_1,\ \boldsymbol{t}_2\}$	0	0
4	$\{\delta_{2xy}\|\boldsymbol{\tau}+\boldsymbol{t}_1,\ \boldsymbol{\tau}+\boldsymbol{t}_2\}$ $\{\delta_{2\bar{x}y}\|\boldsymbol{\tau},\boldsymbol{\tau}+\boldsymbol{t}_3\}$	0	0
4	$\{\delta_{2xy}\|\boldsymbol{\tau},\ \boldsymbol{\tau}+\boldsymbol{t}_3\}$ $\{\delta_{2\bar{x}y}\|\boldsymbol{\tau}+\boldsymbol{t}_1,\ \boldsymbol{\tau}+\boldsymbol{t}_2\}$	0	0
2	$\{\sigma_{4z}\|0\}$, $\{\sigma_{4z}^{-1}\|\boldsymbol{t}_1\}$	$1-i$	$-(1-i)$
2	$\{\sigma_{4z}\|\boldsymbol{t}_2\}$, $\{\sigma_{4z}^{-1}\|0\}$	$1+i$	$-(1+i)$
2	$\{\sigma_{4z}\|\boldsymbol{t}_3\}$, $\{\sigma_{4z}^{-1}\|\boldsymbol{t}_2\}$	$-(1-i)$	$1-i$
2	$\{\sigma_{4z}\|\boldsymbol{t}_1\}$, $\{\sigma_{4z}^{-1}\|\boldsymbol{t}_3\}$	$-(1+i)$	$1+i$
4	$\{\rho_x\|\boldsymbol{\tau},\ \boldsymbol{\tau}+\boldsymbol{t}_3\}$ $\{\rho_y\|\boldsymbol{\tau}+\boldsymbol{t}_1,\ \boldsymbol{\tau}+\boldsymbol{t}_2\}$	0	0
4	$\{\rho_x\|\boldsymbol{\tau}+\boldsymbol{t}_1,\ \boldsymbol{\tau}+\boldsymbol{t}_2\}$ $\{\rho_y\|\boldsymbol{\tau},\ \boldsymbol{\tau}+\boldsymbol{t}_3\}$	0	0

表　5.15-4

$\triangle/T_k$ 元素数	操　　作	可允许表示的特征标（趋近 X 点的值）				
总数 16		$\triangle_1(x)$	$\triangle_2(x)$	$\triangle_2'(x)$	$\triangle_1'(x)$	$\triangle_5(x)$
1	$\{\varepsilon\|0\}$	1	1	1	1	2
1	$\{\delta_{2x}\|0\}$	1	1	1	1	-2
2	$\{\delta_{4x},\ \delta_{4x}^{-1}\|\boldsymbol{\tau}\}$	$-i$	i	i	$-i$	0
2	$\{\rho_y,\ \rho_z\|\boldsymbol{\tau}\}$	$-i$	$-i$	i	i	0
2	$\{\rho_{yz},\ \rho_{\bar{y}z}\|0\}$	1	-1	1	-1	0

因而

$$\boldsymbol{k}\cdot\beta\boldsymbol{b}=k_x b_x=\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{b},$$

即

$$e^{i\boldsymbol{k}\cdot\beta\boldsymbol{b}}=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{b}}.$$

只要满足这一条件，就可类似于 §11 中对简单空间群所作过的证明，证明可允许表示可写成

$$D\{\beta|\boldsymbol{b}\} = e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{b}}\Gamma(\beta).$$

$\Gamma(\beta)$ 为点群的不可约表示. Δ群可允许表示特征标列于表 5.15-4.

以上操作与 $\{\varepsilon|\boldsymbol{t}_1\}$ 的乘积的特征标是表中所列的值的负数.

§ 5.16　空间群不可约表示直接乘积的简约

本书前面已经指出，晶体中的电子所处的势场具有空间群的对称性,电子波函数可作为空间群不可约表示的基矢. 因此,诸如电子跃迁之类有关选择定则的问题，都会牵涉到空间群的选择定则. 由 § 2.6 的讨论可知,这要涉及初态和末态电子波函数所属的不可约表示直接乘积的简约. 只要知道了相应的简约系数的值，便可判别跃迁矩阵元是否为零. 本节介绍空间群任意两个不可约表示直接乘积简约系数的一种计算方法.

为方便起见，对空间群不可约表示及其基矢的标记作如下规定.

令$^*\boldsymbol{k}$ 为包含波矢 $\boldsymbol{k}$ 的波矢星，其中任一波矢为 $\boldsymbol{k}_\alpha$, $\boldsymbol{k}_1 = \boldsymbol{k}$, $\alpha = 1, 2, \cdots, s$, s 为该波矢星的支数.

令波矢群 $G_{\boldsymbol{k}}$ 的可允许表示为 $D(\boldsymbol{k}^m)$, $m = 1, 2, \cdots, C_k$, C_k 为可允许表示的个数，下标 k 对应于波矢星$^*\boldsymbol{k}$. 由 $D(\boldsymbol{k}^m)$ 诱导得到的空间群不可约表示为 $D(^*\boldsymbol{k}^m)$.

$D(\boldsymbol{k}^m)$ 的基矢定为 $\{\psi^m_{\boldsymbol{k},l}\}$, $l = 1, 2, \cdots, l_m$, l_m 为该不可约表示的维数，其中任一基矢 $\psi^m_{\boldsymbol{k},l}$ 都是平移群不可约表示 $\boldsymbol{k}$ 的基矢，不同的 l 用来代表同一表示中的彼此独立的基矢.

$D(^*\boldsymbol{k}^m)$ 的基矢定为 $\{\psi^m_{\alpha\boldsymbol{k},l}\}$, $\alpha = 1, 2, \cdots, s$, $l = 1, 2, \cdots, l_m$, 该表示的维数为 sl_m.

显然，空间群的两个不可约表示 $D(^*\boldsymbol{k}^m)$ 和 $D(^*\boldsymbol{k}'^{m'})$ 的直接乘积仍是空间群的一个表示,基矢为 $\{\psi^m_{\boldsymbol{k}_\alpha,l}\psi^{m'}_{\boldsymbol{k}'_\beta,l'}\}$, 其中 $\psi^{m'}{}_{\boldsymbol{k}'_\beta,l'}$

代表 $D(^*\boldsymbol{k}'^{m'})$ 的一个基矢，$\boldsymbol{k}'_\beta$ 为波矢星 $^*\boldsymbol{k}'$ 中的某一波矢，

$$\beta = 1, 2, \cdots, t,$$

t 为波矢星 $^*\boldsymbol{k}'$ 的支数，$l' = 1, 2, \cdots, l_{m'}$，$l_{m'}$ 为可允许表示 $D(\boldsymbol{k}'^{m'})$ 的维数．因此，直接乘积表示的维数为 $stl_m l_{m'}$．

若对基矢 $\psi^m_{\boldsymbol{k}_\alpha,l}\psi^{m'}_{\boldsymbol{k}'_\beta,l'}$ 施以平移操作 $\{\varepsilon|\boldsymbol{R}_n\}$，$\boldsymbol{R}_n$ 为任意格矢，则

$$\hat{P}_{\{\varepsilon|\boldsymbol{R}_n\}}(\psi^m_{\boldsymbol{k}_\alpha l}\psi^{m'}_{\boldsymbol{k}'_\beta,l'}) = (\hat{P}_{\{\varepsilon|\boldsymbol{R}_n\}},\psi^m_{\boldsymbol{k}_\alpha,l})(\hat{P}_{\{\varepsilon|\boldsymbol{R}_n\}}\psi^{m'}_{\boldsymbol{k}'_\beta,l'})$$

$$= \psi^m_{\boldsymbol{k}_\alpha,l}(\{\varepsilon|\boldsymbol{R}_n\}^{-1}\boldsymbol{r})\psi^{m'}_{\boldsymbol{k}'_\beta,l'}(\{\varepsilon|\boldsymbol{R}_n\}^{-1}\boldsymbol{r})$$

$$= e^{-i(\boldsymbol{k}_\alpha+\boldsymbol{k}'_\beta)\cdot\boldsymbol{R}_n}(\psi^m_{\boldsymbol{k}_\alpha,l}\psi^{m'}_{\boldsymbol{k}'_\beta,l'})$$

$$= e^{-i\boldsymbol{k}''_\gamma\cdot\boldsymbol{R}_n}(\psi^m_{\boldsymbol{k}_\alpha,l}\psi^{m'}_{\boldsymbol{k}'_\beta,l'}).$$

上式中，$\hat{P}_{\{\varepsilon|\boldsymbol{R}_n\}}$ 为和平移操作 $\{\varepsilon|\boldsymbol{R}_n\}$ 相对应的幺正算符．为以后讨论方便起见，这里用 $e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}$ 作为平移群的不可约表示，并且

$$\boldsymbol{k}''_\gamma = \boldsymbol{k}_\alpha + \boldsymbol{k}'_\beta. \tag{5.16-1}$$

可见，直接乘积表示的基矢将依合矢量 $\boldsymbol{k}''_\gamma$ 为标志的平移群的不可约表示变换．因此，如将直接乘积的简约公式写成

$$D(^*\boldsymbol{k}^m)\otimes D(^*\boldsymbol{k}'^{m'})$$
$$= \sum_{^*k''}\sum_{m''}(^*\boldsymbol{k}^{m}{}^*\boldsymbol{k}'^{m'}|^*\boldsymbol{k}''^{m''})D(^*\boldsymbol{k}''^{m''}), \tag{5.16-2}$$

其中 $(^*\boldsymbol{k}^{m}{}^*\boldsymbol{k}'^{m'}|^*\boldsymbol{k}''^{m''})$ 为简约系数，其意义与式(2.6-5)的 a_r 相同．由式(5.16-1)可知，上式右方直接和的累加中，$^*\boldsymbol{k}''$ 不必遍及布里渊区中所有的波矢星，只需计入满足式(5.16-1)的 $\boldsymbol{k}''_\gamma$ 所属的波矢星即可．

可以证明，满足式(5.16-1)的 st 个合矢量必构成若干完整的波矢星．若 $\boldsymbol{k}''_\gamma$ 属波矢星 $^*\boldsymbol{k}''$，且设 $^*\boldsymbol{k}''$ 为 $f_{\boldsymbol{k}''}$ 支，则必有 $f_{\boldsymbol{k}''}$ 个转动操作 $\alpha_p(p = 1, 2, \cdots, f_{\boldsymbol{k}''})$ 使 $\alpha_p\boldsymbol{k}''_\gamma$ 构成 $^*\boldsymbol{k}''$，

$$\alpha_p\boldsymbol{k}''_\gamma = \alpha_p(\boldsymbol{k}_\alpha + \boldsymbol{k}'_\beta) = \alpha_p\boldsymbol{k}_\alpha + \alpha_p\boldsymbol{k}'_\beta = \boldsymbol{k}_{\alpha'} + \boldsymbol{k}'_{\beta'} = \boldsymbol{k}''_{\gamma'}.$$

因为 $\boldsymbol{k}_{\alpha'}$，$\boldsymbol{k}'_{\beta'}$ 与 $\boldsymbol{k}''_{\gamma'}$ 分别属于 $^*\boldsymbol{k}$，$^*\boldsymbol{k}'$ 与 $^*\boldsymbol{k}''$，上式即表明属于 $^*\boldsymbol{k}''$ 的任一波矢均可表示为属于 $^*\boldsymbol{k}$ 的某一波矢与属于 $^*\boldsymbol{k}'$ 的另一波矢之和，即在 st 个合矢量之中．换言之，st 个合矢量总是分属

于若干个完整的波矢星．不过其中有的波矢星可以是相同的，故 st 个合矢量可组成相同的和不同的波矢星． 如以 $({}^*\boldsymbol{k}{}^*\boldsymbol{k}'|{}^*\boldsymbol{k}'')$ 代表构成的波矢星 ${}^*\boldsymbol{k}''$ 的个数，则 st 个合矢量构成的波矢星可合计表为

$$\sum_{{}^*\boldsymbol{k}''}({}^*\boldsymbol{k}{}^*\boldsymbol{k}'|{}^*\boldsymbol{k}''){}^*\boldsymbol{k}''.$$

由此我们可形式上引入如下波矢星直接乘积的简约的概念：

$${}^*\boldsymbol{k}\otimes{}^*\boldsymbol{k}'=\sum_{{}^*\boldsymbol{k}''}({}^*\boldsymbol{k}{}^*\boldsymbol{k}'|{}^*\boldsymbol{k}''){}^*\boldsymbol{k}'', \qquad (5.16\text{-}3)$$

这里 $({}^*\boldsymbol{k}{}^*\boldsymbol{k}'|{}^*\boldsymbol{k}'')$ 也称为简约系数． 只有当有关的波矢满足式(5.16-1)时，简约系数 $({}^*\boldsymbol{k}{}^*\boldsymbol{k}'|{}^*\boldsymbol{k}'')$ 才不为零，从而

$$({}^*\boldsymbol{k}^m{}^*\boldsymbol{k}'^m|{}^*\boldsymbol{k}''^{m''})$$

也才不为零．从上式出发，不难看出波矢星的支数之间满足关系

$$st=\sum_{{}^*\boldsymbol{k}''}({}^*\boldsymbol{k}{}^*\boldsymbol{k}'|{}^*\boldsymbol{k}'')f_{\boldsymbol{k}''}. \qquad (5.16\text{-}4)$$

至于 $({}^*\boldsymbol{k}{}^*\boldsymbol{k}'|{}^*\boldsymbol{k}'')$ 的具体数值，有时可直接观察得出．即使在比较一般的情形下，也不难按照定义求得，因此这里就不仔细讨论了．显然，式(5.16-2)中对 ${}^*\boldsymbol{k}''$ 的累加只需遍及满足波矢选择定则，即 $({}^*\boldsymbol{k}{}^*\boldsymbol{k}'|{}^*\boldsymbol{k}'')$ 不为零的波矢星．

根据式(5.16-2)，可用空间群元素 $\{\alpha_p|\boldsymbol{t}_p\}$ 的特征标写出直接乘积的简约系数所应满足的方程：

$$\chi^{({}^*\boldsymbol{k}^m)}(\{\alpha_p|\boldsymbol{t}_p\})\chi^{({}^*\boldsymbol{k}'^{m'})}(\{\alpha_p|\boldsymbol{t}_p\})$$
$$=\sum_{{}^*\boldsymbol{k}''}\sum_{m''}({}^*\boldsymbol{k}m{}^*\boldsymbol{k}'m'|{}^*\boldsymbol{k}''m'')\chi^{({}^*\boldsymbol{k}''^{m''})}(\{\alpha_p|\boldsymbol{t}_p\}),$$

$$(5.16\text{-}5)$$

其中 $\chi^{({}^*\boldsymbol{k}^m)}$, $\chi^{({}^*\boldsymbol{k}'^{m'})}$ 和 $\chi^{({}^*\boldsymbol{k}''^{m''})}$ 分别为不可约表示 $D({}^*\boldsymbol{k}^m)$, $D({}^*\boldsymbol{k}'^{m'})$ 和 $D({}^*\boldsymbol{k}''^{m''})$ 的特征标．

一般而言，按表示简约理论，简约系数可由公式

$$({}^*\boldsymbol{k}m{}^*\boldsymbol{k}'m'|{}^*\boldsymbol{k}''m'')$$
$$=\frac{1}{gN}\sum_{\{\alpha_p|\boldsymbol{t}_p\}}\chi^{({}^*\boldsymbol{k}^m)}(\{\alpha_p|\boldsymbol{t}_p\})\chi^{({}^*\boldsymbol{k}'^{m'})}(\{\alpha_p|\boldsymbol{t}_p\})$$
$$\cdot[\chi^{({}^*\boldsymbol{k}''^{m''})}(\{\alpha_p|\boldsymbol{t}_p\})]^* \qquad (5.16\text{-}6)$$

求出，式中N为平移群群阶，即晶体原胞数，g为空间群的点群群阶，gN为空间群群阶．由于gN为数极大，使式(5.16-6)的求和实际上是不可能的，但利用式(5.16-5)则可将问题大为简化．设共有n个简约系数$({}^*\boldsymbol{k}m{}^*\boldsymbol{k}'m'|{}^*\boldsymbol{k}''m'')$需要计算，则可分别取$n$个特征标不同的元素(或类)得到$n$个简约系数所满足的线性代数方程，解之即可得简约系数．因此，这一方法称为线性代数方程法．

由空间群的不可约表示理论可知，当从某波矢$\boldsymbol{k}''$的波矢群$G_{\boldsymbol{k}''}$的可允许表示诱导空间群的不可约表示时，每个可允许表示均可诱导出空间群的一个不可约表示．由于$G_{\boldsymbol{k}''}$共有$C_{k''}$个可允许表示，与某一波矢量${}^*\boldsymbol{k}''$相应就可以有$C_{k''}$个不可约表示．前面曾指出，直接乘积表示的维数是$stl_ml'_m$，如设以m''为标记的不可约表示，即$D({}^*\boldsymbol{k}''^{m''})$的维数为$d_{k'',m''}$(这里下标$k''$对应于波矢量${}^*\boldsymbol{k}''$)，则利用式(5.16-2)可得

$$stl_ml_{m'}=\sum_{{}^*\boldsymbol{k}''}\sum_{m''=1}^{C_{k''}}({}^*\boldsymbol{k}m{}^*\boldsymbol{k}'m'|{}^*\boldsymbol{k}''m'')d_{k'',m''},\qquad(5.16\text{-}7)$$

其中${}^*\boldsymbol{k}''$对维数的贡献为$\sum\limits_{m''=1}^{C_{k''}}({}^*\boldsymbol{k}m{}^*\boldsymbol{k}'m'|{}^*\boldsymbol{k}''m'')d_{k'',m''}$.

另一方面，利用式(5.16-4)可得

$$stl_ml_{m'}=\sum_{\boldsymbol{k}''}({}^*\boldsymbol{k}{}^*\boldsymbol{k}'|{}^*\boldsymbol{k}'')f_{\boldsymbol{k}''}l_ml_{m'}.\qquad(5.16\text{-}8)$$

比较以上二式可得

$$\sum_{m''=1}^{C_{k''}}({}^*\boldsymbol{k}m{}^*\boldsymbol{k}'m'|{}^*\boldsymbol{k}''m'')d_{k'',m''}=({}^*\boldsymbol{k}{}^*\boldsymbol{k}'|{}^*\boldsymbol{k}'')f_{\boldsymbol{k}''}l_ml_{m'}.\qquad(5.16\text{-}9)$$

在实际计算中，上式的应用往往会使问题的求解大为简化．另外，简约系数都是正整数的事实，也使实际计算更为方便．

由于需要计算的简约系数的数目n就是需要建立的线性方程的个数，在具体计算时应先估计n的数值．如果$({}^*\boldsymbol{k}{}^*\boldsymbol{k}'|{}^*\boldsymbol{k}'')$不为零的${}^*\boldsymbol{k}''$的数目为$\xi''$，且用$k''=1,2,\cdots,\xi''$代表相应的$\xi''$个波矢量，则$n$的值为

$$n=\sum_{k''=1}^{\xi''} C_{k''}\ .\tag{5.16-10}$$

应当指出，这里介绍的方法完全是一种一般的方法，适用所有的空间群，既适用于简单空间群，也适用于非简单空间群. 下面以 NaCl 型晶体的不可约表示 $^*X_4^-$ 与 $^*X_5^-$ 的直接乘积为例计算简约系数.

NaCl 属空间群 O_h^5，整个晶体可看作 Na^+ 和 Cl^- 各自形成的面心立方晶格沿立方晶胞边长位移一半嵌套而成. 因此，其基矢、倒格子、布里渊区均与面心立方相同. 在倒空间中，X 点的坐标为 $\frac{2\pi}{a}(1,0,0)$，X 点的波矢星 $^*X$ 共包含 3 支，即 $s=3$. 不难看出，此时应用式(5.16-1)及式(5.16-3)得到波矢的选择定则(即波矢星直接乘积的简约)为

$$^*X\otimes{}^*X=3\Gamma\oplus 2{}^*X,\tag{5.16-11}$$

即 $^*\boldsymbol{k}''$ 分别为 Γ 和 $^*X$，且

$$\left.\begin{aligned}(^*X^*X|\Gamma)&=3,\\(^*X^*X|^*X)&=2.\end{aligned}\right\}\tag{5.16-12}$$

因为波矢量 Γ 只是一点，常略去星号 *. 由式(5.16-11)可知，直接乘积 $^*X_4^-\otimes{}^*X_5^-$ 应简约成属于波矢量 Γ 和 $^*X$ 的不可约表示. Γ 和 $^*X$ 各有 10 个不可约表示，分别为 $\Gamma_1^\pm$, $\Gamma_2^\pm$, $\Gamma_{12}^\pm$, $\Gamma_{15}^\pm$, $\Gamma_{25}^\pm$ 和 $^*X_1^\pm$, $^*X_2^\pm$, $^*X_3^\pm$, $^*X_4^\pm$, $^*X_5^\pm$. 因此，共有 $n=20$ 个简约系数需要计算. 它们是

$$(^*X_4^-{}^*X_5^-|\Gamma m'')\quad m''=1,2,\cdots,10,\tag{5.16-13}$$

和

$$(^*X_4^-{}^*X_5^-|^*Xm'')\quad m''=1,2,\cdots,10,\tag{5.16-14}$$

其中 $\Gamma m''(m''=1,2,\cdots,10)$ 分别代表 Γ_1^+, Γ_1^-, Γ_2^+, $\cdots$, Γ_{25}^-，而 $^*Xm''(m''=1,2,\cdots,10)$ 分别代表 $^*X_1^+$, $^*X_1^-$, $^*X_2^+$, $\cdots$, $^*X_5^-$. 此时，式(5.16-5)成为

$$\begin{aligned}&\chi^{(^*X_4^-)}(\{\alpha_p|\boldsymbol{t}_p\})\chi^{(^*X_5^-)}(\{\alpha_p|\boldsymbol{t}_p\})\\&=\sum_{k''}\sum_{m''}(^*X_4^-{}^*X_5^-|^*\boldsymbol{k}''m'')\chi^{(^*\boldsymbol{k}''m'')}(\{\alpha_p|\boldsymbol{t}_p\}),\end{aligned}\tag{5.16-15}$$

其中对 $*\boldsymbol{k}''$ 的求和仅包括 Γ 和 $*X$.

表 5.16-1 和表 5.16-2 分别列出了 $D(\Gamma^m)$ 和 $D(*X^m)$ 的特征标. 为简洁起见，均只列出空间群对平移群作陪集分解时陪集代表的特征标. 由于 NaCl 为简单空间群，陪集代表具有 $\{\alpha_p|0\}$ 的形式.

表 5.16-1 $D(\Gamma^m)$ 的特征标

m	ε	$8\delta_{3xyz}$	$3\delta_{2x}$	$6\delta_{4x}$	$6\delta_{2xy}$	i	$8\sigma_{6xyz}$	$3\rho_x$	$6\sigma_{4x}$	$6\rho_{xy}$
$1^\pm$	1	1	1	1	1	±1	±1	±1	±1	±1
$2^\pm$	1	1	1	-1	-1	±1	±1	±1	∓1	∓1
$12^\pm$	2	-1	2	0	0	±2	∓1	±2	0	0
$15^\pm$	3	0	-1	1	-1	±3	0	∓1	±1	∓1
$25^\pm$	3	0	-1	-1	1	±3	0	∓1	∓1	±1

表 5.16-2 $D(*X^m)$ 的特征标

m	ε	$8\delta_{3xyz}$	$3\delta_{2x}$	$6\delta_{4x}$	$6\delta_{2xy}$	i	$8\sigma_{6xy}$	$3\rho_x$	$6\sigma_{4x}$	$6\rho_{xy}$
$1^\pm$	3	0	3	1	1	±3	0	±3	±1	±1
$2^\pm$	3	0	3	-1	-1	±3	0	±3	∓1	∓1
$3^\pm$	3	0	-1	-1	1	±3	0	∓1	∓1	±1
$4^\pm$	3	0	-1	1	-1	±3	0	∓1	±1	∓1
$5^\pm$	6	0	-2	0	0	±6	0	∓2	0	0

由表 5.16-2 看出，$D(*X_4^-)$ 和 $D(*X_5^-)$ 的维数分别为 3 和 6，但 $*X$ 有 3 支，且 $l_m(*X_4^-)=1$，$l_{m'}(*X_5^-)=2$，$l_m l_{m'}=2$，因而对 Γ 及 $*X$，式(5.16-9)成为

$$\sum_{m''=1}^{10}(*X_4^-*X_5^-|\Gamma m'')d_{\Gamma,m''}=3\times1\times2=6, \quad (5.16\text{-}16)$$

$$\sum_{m''=1}^{10}(*X_4^-*X_5^-|*Xm'')d_{X,m''}=2\times3\times2=12. \quad (5.16\text{-}17)$$

此外，由于 $D(*X_4^-)$ 和 $D(*X_5^-)$ 对反演 i 而言都是奇表示，即

$$D(\{i\alpha_p|0\})=-D(\{\alpha_p|0\}), \quad (5.16\text{-}18)$$

而两个奇表示的乘积只能给出偶表示；因此，在 20 个要求的简约系数中，凡所有 m'' 为偶数的，即奇表示的简约系数均为零．这样就只剩下 10 个简约系数需要计算．为简单计，分别用如下符号代表：

$$\left.\begin{aligned} a_1 &= ({}^*X_4^- {}^*X_5^- \mid \Gamma_1^+) \equiv (\mid \Gamma_1^+), \\ a_2 &= (\mid \Gamma_2^+), \\ a_3 &= (\mid \Gamma_{12}^+), \\ a_4 &= (\mid \Gamma_{15}^+), \\ a_5 &= (\mid \Gamma_{25}^+), \end{aligned}\right\} \tag{5.16-19}$$

$$\left.\begin{aligned} b_1 &= ({}^*X_4^- {}^*X_5^- \mid {}^*X_1^+) \equiv (\mid {}^*X_1^+), \\ b_2 &= (\mid {}^*X_2^+), \\ b_3 &= (\mid {}^*X_3^+), \\ b_4 &= (\mid {}^*X_4^+), \\ b_5 &= (\mid {}^*X_5^+). \end{aligned}\right\} \tag{5.16-20}$$

用以上二式的记号代入式(5.16-16)及(5.16-17)得

$$a_1 + a_2 + 2a_3 + 3a_4 + 3a_5 = 6, \tag{5.16-21}$$

$$3b_1 + 3b_2 + 3b_3 + 3b_4 + 6b_5 = 12. \tag{5.16-22}$$

由表 5.16-2 可得属于正当转动的陪集代表的直接乘积表示的特征标，如表 5.16-3 所示．对于非正当转动的陪集代表，从中只能得出同样的结果，因为直接乘积表示只能简约出对 i 为偶的表示．因此不予列出．

表 5.16-3　直接乘积表示 $D({}^*X_4^-)\otimes D({}^*X_5^-)$ 中若干元素的特征标

元　素	$\{\varepsilon\mid 0\}$	$\{\delta_{3xyz}\mid 0\}$	$\{\delta_{2x}\mid 0\}$	$\{\delta_{4x}\mid 0\}$	$\{\delta_{2xy}\mid 0\}$
特征标	18	0	2	0	0

在式(5.16-15)中，选 $\{\alpha_p\mid \boldsymbol{t}_p\} = \{\delta_{3xyz}\mid 0\}$，则由本节所列三表可得

$$a_1 + a_2 - a_3 = 0. \tag{5.16-23}$$

选 $\{\alpha_p\mid \boldsymbol{t}_p\} = \{\delta_{2x}\mid 0\}$ 可得

$$a_1+a_2+2a_3-a_4-a_5+3b_1$$
$$+3b_2-b_3-b_4-2b_5=2. \qquad (5.16\text{-}24)$$

选 $\{\alpha_p|\boldsymbol{t}_p\}=\{\delta_{4x}|0\}$ 可得

$$a_1-a_2+a_4-a_5+b_1-b_2-b_3+b_4=0. \quad (5.16\text{-}25)$$

选 $\{\alpha_p|\boldsymbol{t}_p\}=\{\delta_{2xy}|0\}$ 可得

$$a_1-a_2-a_4+a_5+b_1-b_2+b_3-b_4=0. \quad (5.16\text{-}26)$$

如选式 $\{\alpha_p|\boldsymbol{t}_p\}=\{\varepsilon|0\}$，得到的只是式(5.16-21)与式(5.16-22)之和，并无新内容．但由式(5.16-23)和式(5.16-21)可得

$$a_3+a_4+a_5=2 \qquad (5.16\text{-}27)$$

至此，从 $\{\alpha_p|0\}$ 形式的陪集代表所能得到的关于 a_i 和 b_i 的线性独立方程已全部列出，下面必须进而考虑包括平移的空间群元素，以建立其余的方程．

表 5.16-4 某些元素在 $D(^*X^m)$ 中的特征标

m	$\{\delta_{2x}\|\boldsymbol{t}_3\}$	$\{\delta_{2x}\|\boldsymbol{t}_1\}$	$\{\delta_{4x}\|\boldsymbol{t}_3\}$	$\{\delta_{2yz}\|\boldsymbol{t}_3\}$
1^+	-1	-1	-1	-1
2^+	-1	-1	1	1
3^+	-1	3	1	-1
4^+	-1	3	-1	1
5^+	2	-2	0	0
$D(^*X_4^-)\otimes D(^*X_5^-)$	-2	-6	0	0

表 5.16-4 列出了几个 $\boldsymbol{t}_p\neq 0$ 的有关元素 $\{\alpha_p|\boldsymbol{t}_p\}$ 在不可约表示 $D(^*X^m)$ 中的特征标，其中

$$\boldsymbol{t}_1=a\left(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right),\ \boldsymbol{t}_3=a\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)$$

意义与前相同，代表该晶体的两个基矢． 对于 $D(\Gamma^m)$，$\{\alpha_p|0\}$ 与 $\{\alpha_p|\boldsymbol{t}_p\}$ 有相同的特征标． 根据表 5.16-1 及表 5.16-4，如选 $\{\alpha_p|\boldsymbol{t}_p\}=\{\delta_{2x}|\boldsymbol{t}_3\}$，代入式(5.16-15)式可得

$$a_1+a_2+2a_3-a_4-a_5-b_1-b_2$$
$$-b_3-b_4+2b_5=-2. \qquad (5.16\text{-}28)$$

选 $\{\alpha_p|\boldsymbol{t}_p\}=\{\delta_{2x}|\boldsymbol{t}_1\}$，可得

$$a_1 + a_2 + 2a_3 - a_4 - a_5 - b_1 - b_2 + 3b_3 + 3b_4 - 2b_5 = -6. \quad (5.16\text{-}29)$$

选 $\{\alpha_p | \boldsymbol{t}_p\} = \{\delta_{4x} | \boldsymbol{t}_3\}$，可得

$$a_1 - a_2 + a_4 - a_5 - b_1 + b_2 + b_3 - b_4 = 0. \quad (5.16\text{-}30)$$

最后由 $\{\alpha_p | \boldsymbol{t}_p\} = \{\delta_{2yz} | \boldsymbol{t}_3\}$ 得

$$a_1 - a_2 - a_4 + a_5 - b_1 + b_2 - b_3 + b_4 = 0. \quad (5.16\text{-}31)$$

不难发现，在以上诸式中，凡空间群元素的转动部分相同的，不管是否附加平移，由式(5.16-15)所得的方程中 a_i 的系数均相同，从而很容易将它们消去而得到关于 b_i 的方程。

式(5.16-24)—(5.16-28)：$b_1 + b_2 - b_5 = 1.$ (5.16-32)

式(5.16-29)—(5.16-28)：$b_3 + b_4 - b_5 = -1.$ (5.16-33)

式(5.16-30)—(5.16-25)：$-b_1 + b_2 + b_3 - b_4 = 0.$ (5.16-34)

式(5.16-31)—(5.16-26)：$-b_1 + b_2 - b_3 + b_4 = 0.$ (5.16-35)

以上四式加上式(5.16-22)，共得 5 个关于 b_i ($i = 1, 2, 3, 4, 5$) 的方程，由此解得

$$\left.\begin{aligned} b_1 = b_2 = b_5 = 1, \\ b_3 = b_4 = 0, \end{aligned}\right\} \quad (5.16\text{-}36)$$

将上式 b_i 的值代入式(5.16-24)—(5.16-26)得

$$a_1 + a_2 + 2a_3 - a_4 - a_5 = 2, \quad (5.16\text{-}37)$$

$$a_1 - a_2 + a_4 - a_5 = 0, \quad (5.16\text{-}38)$$

$$a_1 - a_2 - a_4 + a_5 = 0, \quad (5.16\text{-}39)$$

从而得到

$$a_1 = a_2, \quad (5.16\text{-}40)$$

$$a_4 = a_5, \quad (5.16\text{-}41)$$

而式(5.16-23)及(5.16-37)给出

$$3a_3 - 2a_4 = -2, \quad (5.16\text{-}42)$$

式(5.16-27)给出

$$a_3 + 2a_4 = 2, \quad (5.16\text{-}43)$$

从而解得

$$\left.\begin{aligned} a_1 = a_2 = a_3 = 0, \\ a_4 = a_5 = 1. \end{aligned}\right\} \tag{5.16-44}$$

这样，最后便得到

$$\begin{aligned} & D(^*X_4^-)\otimes D(^*X_5^-) \\ & = D(\Gamma_{15}^+)\oplus D(\Gamma_{25}^+)\oplus D(^*X_1^+)\oplus D(^*X_2^+)\oplus D(^*X_5^+). \end{aligned} \tag{5.16-45}$$

当然，也可选择其他空间群元素代入式(5.16-15)，显然这对求解简约系数已非必需，但却可验证上面得到的结果.

§ 5.17 晶体晶格振动的正则模式

5.17.1 运动方程及其解

设晶体具有 N 个原胞，每个原胞包含 n 个原子，原子的平衡位置可用

$$\boldsymbol{r}(L, S) \equiv \boldsymbol{R}_L + \boldsymbol{r}_S \tag{5.17-1}$$

表示，其中

$$\boldsymbol{R}_L = l_1\boldsymbol{a}_1 + l_2\boldsymbol{a}_2 + l_3\boldsymbol{a}_3,$$

代表原胞位矢，而

$$\boldsymbol{r}_S = s_1\boldsymbol{a}_1 + s_2\boldsymbol{a}_2 + s_3\boldsymbol{a}_3,$$

$$0 \leqslant s_i < 1, \ i = 1, 2, 3, \ s = 1, 2, \cdots, n,$$

则代表原胞内不同原子的位置. 如果用 $\boldsymbol{u}(L, S)$表示原子偏离平衡位置的位移，则原子的实际位置就可表示为

$$\boldsymbol{\rho}(L, S) = \boldsymbol{r}(L, S) + \boldsymbol{u}(L, S), \tag{5.17-2}$$

$\boldsymbol{u}(L, S)$ 在笛卡儿坐标中的分量可写为 $u_\alpha(L, S)$，$\alpha = x, y, z$. 如引进质量权重的位移 $\boldsymbol{W}(L, S)$，其 α 分量

$$W_\alpha(L, S) = \sqrt{M_S}\, u_\alpha(L, S), \tag{5.17-3}$$

M_S 为位于 $\boldsymbol{\rho}(L, S)$ 的原子质量，且令

$$W_\alpha(L, S) = e_\alpha(L, S)\exp(i\omega t), \tag{5.17-4}$$

则这一具有 $3nN$ 个自由度的晶体体系，在简谐近似下，晶格振动

的问题可归结为求解如下的 $3nN$ 维矩阵 D 的本征值问题：

$$\boldsymbol{D}\boldsymbol{e} = \omega^2\boldsymbol{e}, \tag{5.17-5}$$

其中 D 的矩阵元为

$$D_{\alpha\beta}(L, S;\ L', S') = \frac{1}{\sqrt{M_S M_{S'}}} \frac{\partial^2\Phi}{\partial u_\alpha(L,\ S)\partial u_\beta(L',\ S')}\bigg|_0. \tag{5.17-6}$$

Φ 为晶体势能，下标 0 代表取平衡时的数值.

设式 (5.17-5) 与某一本征值 ω_j^2 相应的本征矢为 $\boldsymbol{e}_j$，则 $\boldsymbol{e}_j$ 可视为有 $3nN$ 个分量 $e_\alpha(L, S;\ j)$ 的列矢量. 无疑，由于 N 为数极大，这是一个极难处理的问题.

通常引进如下傅里叶变换可将问题简化：

$$u_\alpha(L,\ S) = \frac{1}{\sqrt{NM_S}} \sum_{\boldsymbol{q}} W_\alpha(\boldsymbol{q}, S)\exp(i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_L), \tag{5.17-7}$$

$W_\alpha(\boldsymbol{q},\ S)$ 满足方程

$$\ddot{W}_\alpha(\boldsymbol{q},\ S) + \sum_{\beta, S'} D_{\alpha\beta}(\boldsymbol{q},\ S,\ S')W_\beta(\boldsymbol{q},\ S') = 0. \tag{5.17-8}$$

令

$$W_\alpha(\boldsymbol{q},\ S) = e_\alpha(\boldsymbol{q},\ S)\exp[i\omega(\boldsymbol{q})t], \tag{5.17-9}$$

就得如下求解矩阵 $D(\boldsymbol{q})$ 的本征值的问题：

$$D(\boldsymbol{q})\boldsymbol{e}(\boldsymbol{q}) - \omega^2(\boldsymbol{q})\boldsymbol{e}(\boldsymbol{q}) = 0, \tag{5.17-10}$$

$D(\boldsymbol{q})$ 为一 $3n$ 维矩阵，称为动力学矩阵，矩阵元

$$D_{\alpha\beta}(\boldsymbol{q},\ S,\ S') = \sum_{L'} D_{\alpha\beta}(L,\ S;\ L',\ S')\exp[-i\boldsymbol{q} \cdot (\boldsymbol{R}_L - \boldsymbol{R}_{L'})]. \tag{5.17-11}$$

这样，就将 $3nN$ 维矩阵的本征值问题简化为仅仅是 $3n$ 维的问题. 由式(5.17-10)可见，对于固定的 $\boldsymbol{q}$，有 $3n$ 个振动频率 $\omega(\boldsymbol{q},\ j)$，$j = 1, 2, \cdots, 3n$ 分别代表 $3n$ 支声子色散关系，$\boldsymbol{q}$ 总共可取 N 个值，即得到 $3nN$ 个振动模式.

设对于某个角频 $\omega(\boldsymbol{q},\ j)$，式(5.17-10)的解为 $\boldsymbol{e}(\boldsymbol{q},\ j)$，$\boldsymbol{e}(\boldsymbol{q},\ j)$ 为具有 $3n$ 个分量 $e_\alpha(S;\ \boldsymbol{q},\ j)$ 的列矢量，满足矩阵方程

$$D(\boldsymbol{q})\boldsymbol{e}(\boldsymbol{q},\ j) = \omega^2(\boldsymbol{q},\ j)\boldsymbol{e}(\boldsymbol{q},\ j). \tag{5.17-12}$$

当存在简并时，本征矢 $\boldsymbol{e}$ 应再加一标号 λ。 如 $\omega^2(\boldsymbol{q},j)$ 是 l_j 度简并的，$\lambda=1,2,\cdots,l_j$，于是本征矢可记为 $\boldsymbol{e}(\boldsymbol{q},j\lambda)$，满足方程

$$D(\boldsymbol{q})\boldsymbol{e}(\boldsymbol{q},j\lambda)=\omega^2(\boldsymbol{q},j)\boldsymbol{e}(\boldsymbol{q},j\lambda), \qquad (5.17\text{-}13)$$

此时

$$\sum_{j}^{f}\sum_{\lambda=1}^{l_j}=3n. \qquad (5.17\text{-}14)$$

矩阵 $D(\boldsymbol{q})$ 是厄密矩阵，本征矢具有如下正交关系：

$$\sum_{\alpha,S} e_\alpha^*(S;\boldsymbol{q},j\lambda)e_\alpha(S;\boldsymbol{q},j'\lambda')=\delta_{jj'}\delta_{\lambda\lambda'}, \qquad (5.17\text{-}15)$$

$$\sum_{j,\lambda} e_\beta^*(S';\boldsymbol{q},j\lambda)e_\alpha(S;\boldsymbol{q},j\lambda)=\delta_{\alpha\beta}\delta_{SS'}. \qquad (5.17\text{-}16)$$

$e_\alpha(S;\boldsymbol{q},j)$ 一般为复数，与是实数的 $e_\alpha(L,S;j)$ 之间有如下的变换关系：

$$e_\alpha(S;\boldsymbol{q},j)=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{L}\exp(-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_L)e_\alpha(L,S;j), \qquad (5.17\text{-}17)$$

$$e_\alpha(L,S;j)=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\boldsymbol{q}}\exp(i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_L)e_\alpha(S;\boldsymbol{q},j). \qquad (5.17\text{-}18)$$

如采用复数正则坐标 $Q(\boldsymbol{q},j\lambda)$，将 $W_\alpha(\boldsymbol{q},S)$ 写成

$$W_\alpha(\boldsymbol{q},S)=\sum_{j,\lambda} e_\alpha(S;\boldsymbol{q},j\lambda)Q(\boldsymbol{q},j\lambda), \qquad (5.17\text{-}19)$$

则利用 $Q(\boldsymbol{q},j\lambda)$ 可将振动体系的哈密顿量写成

$$H=T+V=\frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{q},j,\lambda}\{\dot{Q}^*(\boldsymbol{q},j\lambda)\dot{Q}(\boldsymbol{q},j\lambda)+Q^*(\boldsymbol{q},j\lambda)Q(\boldsymbol{q},j\lambda)\}, \qquad (5.17\text{-}20)$$

并进而得到 $Q(\boldsymbol{q},j\lambda)$ 满足谐振子方程

$$\ddot{Q}(\boldsymbol{q},j\lambda)+\omega^2(\boldsymbol{q},j)Q(\boldsymbol{q},j\lambda)=0, \qquad (5.17\text{-}21)$$

$$Q(\boldsymbol{q},j\lambda)=Q_0(\boldsymbol{q},j\lambda)\exp[i\omega(\boldsymbol{q},j)t]. \qquad (5.17\text{-}22)$$

实际原子的位移也就可写成

$$u_\alpha(L,S)=\frac{1}{\sqrt{NM_S}}\sum_{\boldsymbol{q},j,\lambda}\exp(i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_L)e_\alpha(S;\boldsymbol{q},j\lambda)Q(\boldsymbol{q},j\lambda). \qquad (5.17\text{-}23)$$

不难看出，每一个本征矢 $\boldsymbol{e}(\boldsymbol{q}, j\lambda)$ 代表晶格振动的一个正则模式，反映此模式对应的原子在空间的振动方位. 因此，分析本征矢的对称性质，对于在可能的情形下区分是纵向模式还是横向模式具有重要的意义. 下面即讨论这一问题.

5.17.2 本征矢的变换性质

可以证明，动力学矩阵 $D(\boldsymbol{q})$ 在波矢群 $G_{\boldsymbol{q}}$ 的操作作用下不变. 因而，完全类似于第二章关于薛定谔方程对称性的讨论，我们可以得出，$D(\boldsymbol{q})$ 的本征矢 $\boldsymbol{e}(\boldsymbol{q}, j\lambda)$ 必然构成波矢群 $G_{\boldsymbol{q}}$ 的不可约表示 $D(\boldsymbol{q}^j)$ 的基矢，附标 λ 可说明属于第 λ 列，$\lambda = 1, 2, \cdots, l_j$；而 l_j 则为不可约表示 $D(\boldsymbol{q}^j)$ 的维数. 而且实际上 $D(\boldsymbol{q}^j)$ 也是波矢群 $G_{\boldsymbol{q}}$ 的可允许表示. 于是，设 $\{\varphi|\boldsymbol{t}\}$ 代表 $G_{\boldsymbol{q}}$ 中的某个操作，$\hat{P}_{\{\varphi|\boldsymbol{t}\}}$ 为相应的算符，我们就得到

$$\hat{P}_{\{\varphi|\boldsymbol{t}\}}\boldsymbol{e}(\boldsymbol{q}, j\lambda) = \sum_{\lambda'=1}^{l_j} D(\boldsymbol{q}^j)(\{\varphi|\boldsymbol{t}\})_{\lambda'\lambda}\boldsymbol{e}(\boldsymbol{q}, j\lambda'). \quad (5.17\text{-}24)$$

如果取 $\{\varphi|\boldsymbol{t}\}$ 为属于平移群的操作 $\{\varepsilon|\boldsymbol{T}\}$，$\boldsymbol{T} = t_1\boldsymbol{a}_1 + t_2\boldsymbol{a}_2 + t_3\boldsymbol{a}_3$，则 $\boldsymbol{e}(\boldsymbol{q}, j\lambda)$ 的变换性质可按如下方法求得. 首先应用式(5.17-17)得

$$\hat{P}_{\{\varepsilon|\boldsymbol{T}\}}e_\alpha(S; \boldsymbol{q}, j\lambda) = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_L \exp(-i\boldsymbol{q} \cdot \boldsymbol{R}_L)\hat{P}_{\{\varepsilon|\boldsymbol{T}\}}e_\alpha(L, S; j\lambda),$$

但由于

$$\{\varepsilon|\boldsymbol{T}\}^{-1}\boldsymbol{R}_L = \boldsymbol{R}_L - \boldsymbol{T}, \quad (5.17\text{-}25)$$

并且注意到

$$e_\alpha(L, S; j\lambda) \equiv e_\alpha(\boldsymbol{R}_L + \boldsymbol{r}_S; j\lambda) \quad (5.17\text{-}26)$$

可得

$$\begin{aligned}
&\hat{P}_{\{\varepsilon|\boldsymbol{T}\}}e_\alpha(S; \boldsymbol{q}, j\lambda) \\
&= \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_L \exp(-i\boldsymbol{q} \cdot \boldsymbol{R}_L)e_\alpha(L - T, S; j\lambda) \\
&= \exp(-i\boldsymbol{q} \cdot \boldsymbol{T})\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_L \exp[-i\boldsymbol{q} \cdot (\boldsymbol{R}_L
\end{aligned}$$

$$- \boldsymbol{T})]e_\alpha(L - T, S; j\lambda)$$
$$= \exp(-i\boldsymbol{q} \cdot \boldsymbol{T})e_\alpha(S; \boldsymbol{q}, j\lambda)$$
$$= D^{\boldsymbol{q}}(\{\varepsilon|\boldsymbol{T}\})e_\alpha(S; \boldsymbol{q}, j\lambda), \tag{5.17-27}$$

或者写成

$$\hat{P}_{\{\varepsilon|T\}}\boldsymbol{e}(\boldsymbol{q}, j\lambda) = \exp(-i\boldsymbol{q} \cdot \boldsymbol{T})\boldsymbol{e}(\boldsymbol{q}, j\lambda)$$
$$= D^{\boldsymbol{q}}(\{\varepsilon|\boldsymbol{T}\})\boldsymbol{e}(\boldsymbol{q}, j\lambda). \tag{5.17-28}$$

一般我们将满足上式要求的，即可以作为平移群波矢为 $\boldsymbol{q}$ 的不可约表示基矢的函数称为布洛赫矢量. 因此，动力学矩阵的本征矢 $\boldsymbol{e}(\boldsymbol{q}, j\lambda)$ 是波矢为 $\boldsymbol{q}$ 的布洛赫矢量.

对于一定的声子波矢 $\boldsymbol{q}$，如要确定本征矢 $\boldsymbol{e}(\boldsymbol{q}, j\lambda)$ 到底属于波矢群 $G_{\boldsymbol{q}}$ 哪几个不可约表示，可以具体分析一下本征矢分量的变换性质.

任取波矢群 $G_{\boldsymbol{q}}$ 中的元素 $\{\varphi|\boldsymbol{\tau}\}$，$\boldsymbol{\tau}$ 为不为零的分数平移，即 $\{\varphi|\boldsymbol{\tau}\}$ 为 $G_{\boldsymbol{q}}$ 对平移群作陪集分解的陪集代表. 将算符 $\hat{P}_{\{\varphi|\tau\}}$ 作用于式(5.17-17)，得

$$\hat{P}_{\{\varphi|\tau\}}e_\alpha(S; \boldsymbol{q}, j\lambda) = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_L \exp(-i\boldsymbol{q} \cdot \boldsymbol{R}_L)\hat{P}_{\{\varphi|\tau\}}e_\alpha(L, S; j\lambda). \tag{5.17-29}$$

$e_\alpha(L, S; j\lambda)$ 可以看作位于 $\boldsymbol{R}_L + \boldsymbol{r}_S$ 处的某矢量 $\boldsymbol{e}_{j\lambda}$ 的 α 分量，在 $\{\varphi|\boldsymbol{\tau}\}$ 的作用下应按如下性质变换：

$$\hat{P}_{\{\varphi|\tau\}}e_\alpha(L, S; j\lambda) = \sum_\beta \varphi_{\alpha\beta}e_\beta[\{\varphi|\boldsymbol{\tau}\}^{-1}, (\boldsymbol{R}_L + \boldsymbol{r}_S); j\lambda], \tag{5.17-30}$$

其中应用了式(5.17-26). $\varphi_{\alpha\beta}$ 为与转动 φ 相应的普通三维转动矩阵. 具有上式所表述的变换性质的矢量常称为极矢，

$$\{\varphi|\boldsymbol{\tau}\}^{-1} = \{\varphi^{-1}| -\varphi^{-1}\boldsymbol{\tau}\}.$$

令

$$\varphi^{-1}\boldsymbol{R}_L = \boldsymbol{R}_{L'}, \tag{5.17-31}$$

而 $\varphi^{-1}(\boldsymbol{r}_S - \boldsymbol{\tau})$ 一般可写成

$$\varphi^{-1}(\boldsymbol{r}_S - \boldsymbol{\tau}) = \boldsymbol{r}_{S'} + \boldsymbol{R}_N, \tag{5.17-32}$$

这里 $\boldsymbol{R}_N$ 为某格矢，也可以是零；$\boldsymbol{r}_{S'}$ 为原胞内与位于 $\boldsymbol{r}_S$ 的原子相

同的另一原子的位矢，也可以就是 $\boldsymbol{r}_S$. 于是

$$\{\varphi|\boldsymbol{\tau}\}^{-1}(\boldsymbol{R}_L+\boldsymbol{r}_S)=\boldsymbol{R}_{L'}+\boldsymbol{R}_N+\boldsymbol{r}_{S'}. \qquad (5.17\text{-}33)$$

将以上所得代入式(5.17-29)得

$$\begin{aligned}\hat{P}_{\{\varphi|\tau\}}e_\alpha(S;\boldsymbol{q},j\lambda)=&\sum_\beta\varphi_{\alpha\beta}e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_N}\\ &\times\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{L'}\exp(-i\boldsymbol{q}\cdot\varphi\boldsymbol{R}_{L'}-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_N)\\ &\times e_\beta(L'+N,S';j\lambda).\end{aligned} \qquad (5.17\text{-}34)$$

由于 $\{\varphi|\boldsymbol{\tau}\}\in G_{\boldsymbol{q}}$, $\boldsymbol{q}\cdot\varphi\boldsymbol{R}_{L'}=\varphi^{-1}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_{L'}=\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_{L'}$，上式便成为

$$\hat{P}_{\{\varphi|\tau\}}e_\alpha(S;\boldsymbol{q},j\lambda)=\sum_\beta\varphi_{\alpha\beta}e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_N}e_\beta(S';\boldsymbol{q},j\lambda). \qquad (5.17\text{-}35)$$

如令

$$D^l_{\alpha S,\beta S''}(\{\varphi|\boldsymbol{\tau}\})=\varphi_{\alpha\beta}e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_N}\delta_{S'',S'}, \qquad (5.17\text{-}36)$$

其中

$$\delta_{S'',S'}=\begin{cases}1 & \boldsymbol{r}_{S'}\text{ 满足式(5.17-32)},\\ 0 & \text{其它},\end{cases} \qquad (5.17\text{-}37)$$

则可将式(5.17-35)改写为

$$\hat{P}_{\{\varphi|\tau\}}e_\alpha(S;\boldsymbol{q},j\lambda)=\sum_{\beta,S''}D^c(\{\varphi|\boldsymbol{\tau}\})_{\alpha S,\beta S''}e_\beta(S'';\boldsymbol{q},j\lambda). \qquad (5.17\text{-}38)$$

对于波矢群的一般元素 $\{\varphi|\boldsymbol{t}\}$，总可写成

$$\{\varphi|\boldsymbol{t}\}=\{\varepsilon|\boldsymbol{T}\}\{\varphi|\boldsymbol{\tau}\},$$

其中 $\boldsymbol{t}=\boldsymbol{T}+\boldsymbol{\tau}$. 根据式(5.17-28)及(5.17-38)可知

$$\hat{P}_{\{\varphi|t\}}e_\alpha(S;\boldsymbol{q},j\lambda)=D^{\boldsymbol{q}}(\{\varepsilon|\boldsymbol{T}\})\hat{P}_{\{\varphi|\tau\}}e_\alpha(S;\boldsymbol{q},j\lambda). \qquad (5.17\text{-}39)$$

另一方面，如果我们将与波矢 $\boldsymbol{q}$ 相对应的所有 $3n$ 个本征矢 $\boldsymbol{e}(\boldsymbol{q},j\lambda)$ 的同一 (α,S) 分量 $e_\alpha(S;\boldsymbol{q},j\lambda)$ 组成有 $3n$ 行的列矢 E:

$$E=\begin{pmatrix}e_\alpha(S;\boldsymbol{q},11)\\ e_\alpha(S;\boldsymbol{q},12)\\ \vdots\\ e_\alpha(S;\boldsymbol{q},1l_1)\\ e_\alpha(S;\boldsymbol{q},21)\\ \vdots\\ e_\alpha(S;\boldsymbol{q},fl_f)\end{pmatrix}\quad \begin{aligned}&\alpha=x,y,z,\\ &S=1,2,\cdots n,\end{aligned} \qquad (5.17\text{-}40)$$

则由式(5.17-24)可得

$$\hat{P}_{\{\varphi|\boldsymbol{\tau}\}}E = \tilde{\Delta}E. \tag{5.17-41}$$

上式中 $\hat{P}_{\{\varphi|\boldsymbol{\tau}\}}E$ 也是一列矩阵，其元素即算符 $\hat{P}_{\{\varphi|\boldsymbol{\tau}\}}$ 作用于 E 的相应元素所得的结果；而△则为 $\boldsymbol{e}(\boldsymbol{q}, j\lambda)$ 所属的、$G_{\boldsymbol{q}}$ 的不可约表示 $D(\boldsymbol{q}^j)$ 的直接和:

$$\Delta = D(\boldsymbol{q}^1)\oplus D(\boldsymbol{q}^2)\oplus\cdots\oplus D(\boldsymbol{q}^f), \tag{5.17-42}$$

即

$$\Delta = \begin{pmatrix} \begin{matrix} D(\boldsymbol{q}^1)_{11} & \cdots & D(\boldsymbol{q}^1)_{1l_1} \\ \vdots & & \vdots \\ D(\boldsymbol{q}^1)_{l_11} & \cdots & D(\boldsymbol{q}^1)_{l_1l_1} \end{matrix} & & & \\ & \begin{matrix} D(\boldsymbol{q}^2)_{11} & \cdots & D(\boldsymbol{q}^2)_{1l_2} \\ \vdots & & \vdots \\ D(\boldsymbol{q}^2)_{l_21} & \cdots & D(\boldsymbol{q}^2)_{l_2l_2} \end{matrix} & & \\ & & \ddots & \\ & & & \begin{matrix} D(\boldsymbol{q}^f)_{11} & \cdots & D(\boldsymbol{q}^f)_{1l_f} \\ D(\boldsymbol{q}^f)_{l_f1} & \cdots & D(\boldsymbol{q}^f)_{l_fl_f} \end{matrix} \end{pmatrix}. \tag{5.17-42'}$$

例如，由式(5.17-41)和(5.17-42′)我们得到

$$\hat{P}_{\{\varphi|\boldsymbol{\tau}\}}e_\alpha(S;\boldsymbol{q}, 21) = \sum_{\lambda'=1}^{l_2} D(\boldsymbol{q}^2)_{\lambda'1}e_\alpha(S;\boldsymbol{q}, 2\lambda'),$$

和式(5.17-24)完全一致.

对比式(5.17-38)和(5.17-41)我们看出，实际上这是从不同的角度讨论 $e_\alpha(S;\boldsymbol{q}, j\lambda)$ 的变换性质. 在式 (5.17-38) 中我们将 $e_\alpha(S;\boldsymbol{q}, j\lambda)$ 看作是矢量 $\boldsymbol{e}(\boldsymbol{q}, j\lambda)$ 的第 αS 分量，$\alpha = x, y, z$，$S = 1, 2, \cdots, n$；而在式(5.17-41)里又将其看作是矢量 $\boldsymbol{e}_\alpha(S, \boldsymbol{q})$ 的第 $j\lambda$ 分量，$\lambda = 1, 2, \cdots, l_j$，$j = 1, 2, \cdots, f$. 因此，矢量 $\boldsymbol{e}(\boldsymbol{q}, j\lambda)$ 和 $\boldsymbol{e}_\alpha(S, \boldsymbol{q})$ 是线性相关的，可用么正变换矩阵 U 表示为 $\boldsymbol{e}_\alpha(S, \boldsymbol{q}) = U\boldsymbol{e}(\boldsymbol{q}, j\lambda)$. 于是在矩阵 $D^l(\{\varphi|\boldsymbol{\tau}\})$ 和 $\tilde{\Delta}$ 之间就存在相似变换的关系，$D^l = U^{-1}\tilde{\Delta}U$. 从而得到

$$T_rD^l(\{\varphi|\boldsymbol{\tau}\}) = T_r\tilde{\Delta} = T_r\Delta = \sum_{j=1}^{f}\chi(\boldsymbol{q}^j), \tag{5.17-43}$$

其中 $\chi(\boldsymbol{q}^j)$ 为不可约表示 $D(\boldsymbol{q}^j)$ 的特征标. 从式(5.17-36)可以看出，T_rD^l 是很容易计算的，

$$T_rD^l(\{\varphi|\boldsymbol{\tau}\}) = \sum_{\alpha S} D^l(\{\varphi|\boldsymbol{\tau}\})_{\alpha S,\alpha S}$$

$$= \sum_{S} (\pm)(1 + 2\cos\varphi)\exp(i\boldsymbol{q} \cdot \boldsymbol{R}_N)\delta_{S,S'} \qquad (5.17\text{-}44)$$

在最后一个等式中，正负号分别对应于正当转动和非正当转动，而 φ 则代表转角.

这样，对于确定的波矢 $\boldsymbol{q}$，只要用式(5.17-43)和(5.17-44)，便可根据已知的波矢群 $G_{\boldsymbol{q}}$ 的特征标表判定相应的声子的正则模式分属何种不可约表示 $D(\boldsymbol{q}^j)$. 当然，在式(5.17-42)中可能有的 $D(\boldsymbol{q}^j)$ 完全相同，这一般相应于具有不同的声子频率 $\omega(\boldsymbol{q}, j)$ 但对称性一致的情形. 实际上，如果式(5.17-42)中有 m 个不可约表示相同，则类似于第二章关于分子振动问题的讨论，我们可将问题归结为一 m 维的行列式. 为简单起见，在下面的论讨中我们将略去这种多重性的情形.

5.17.3 本征矢的计算

现在我们转过来讨论如何求得本征矢. 类似于分子问题，如果我们对每个原子引入三个沿直角坐标轴的单位幅度的位移

$$\Delta X(L, S),\ \Delta Y(L, S),\ \Delta Z(L, S),$$

或记为 $\Delta_\alpha(L, S)$，$\alpha = x, y, z$，则 $\Delta_\alpha(L, S)$ 原则上可以看作本征矢的线性组合，于是便可用投影算符的方法来求得本征矢.这里同前面一样，(L, S) 代表原子的平衡位置 $\boldsymbol{R}_L + \boldsymbol{r}_S$.

按定义，和不可约表示 $D(\boldsymbol{q}^j)$ 对应的投影算符为

$$\hat{P}(\boldsymbol{q}, j) = \frac{1}{Ng} \sum_{\{\varphi|\boldsymbol{t}\}} \chi^{\boldsymbol{q}j*}(\{\varphi|\boldsymbol{t}\}) \hat{P}_{\{\varphi|\boldsymbol{t}\}}, \qquad (5.17\text{-}45)$$

式中 g 为波矢群相应的点群群阶，$\{\varphi|\boldsymbol{t}\}$ 为波矢群元素. 由此得本征矢的分量

$$e_\alpha(S; \boldsymbol{q}, j) = \hat{P}(\boldsymbol{q}, j)\Delta_\alpha(L, S)$$

$$= \frac{1}{Ng} \sum_{\{\varphi|\boldsymbol{t}\}} \chi^{\boldsymbol{q}j*}(\{\varphi|\boldsymbol{t}\}) \hat{P}_{\{\varphi|\boldsymbol{t}\}} \Delta_\alpha(L, S). \qquad (5.17\text{-}46)$$

由于位移 $\boldsymbol{t} = \boldsymbol{T} + \boldsymbol{\tau}$，故

$$\chi^{\boldsymbol{q}j}(\{\varphi|\boldsymbol{t}\}) = e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{T}} \chi^{\boldsymbol{q}j}(\{\varphi|\boldsymbol{\tau}\}), \qquad (5.17\text{-}47)$$

所以

$$\hat{P}_{\{\varphi|t\}}\Delta_\alpha(L, S) = \sum_\beta \varphi_{\alpha\beta}\Delta_\beta[\{\varphi|\boldsymbol{t}\}^{-1}(\boldsymbol{R}_L + \boldsymbol{r}_S)]$$

$$= \sum_\beta \varphi_{\alpha\beta}\Delta_\beta[\varphi^{-1}(\boldsymbol{R}_L - \boldsymbol{T}) + \varphi^{-1}(\boldsymbol{r}_S - \boldsymbol{\tau})].$$

令

$$\boldsymbol{R}_{L'} = \varphi^{-1}(\boldsymbol{R}_L - \boldsymbol{T}),$$
$$\boldsymbol{T} = \boldsymbol{R}_L - \varphi\boldsymbol{R}_{L'},$$

将以上诸式及(5.17-32)式代入式(5.17-46)式得

$$e_\alpha(S; \boldsymbol{q}, j) = \frac{1}{Ng}\sum_\beta \varphi_{\alpha\beta}\sum_{\{\varphi|\tau\}}\chi^{\boldsymbol{q}j*}(\{\varphi|\boldsymbol{\tau}\})$$
$$\times \sum_{\boldsymbol{T}} e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{T}}\Delta_\beta(L' + N, S')$$
$$= e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_L}\frac{1}{Ng}\sum_\beta \varphi_{\alpha\beta}\sum_{\{\varphi|\tau\}}\chi^{\boldsymbol{q}j*}(\{\varphi|\boldsymbol{\tau}\})$$
$$\times \sum_{L'} e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_{L'}}\Delta_\beta(L' + N, S')$$
$$= e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_L}\frac{1}{Ng}\sum_\beta \varphi_{\alpha\beta}\sum_{\{\varphi|\tau\}}\chi^{\boldsymbol{q}j*}(\{\varphi|\boldsymbol{\tau}\})e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_N}$$
$$\times \sum_{L''} e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_{L''}}\Delta_\beta(L'', S). \tag{5.17-48}$$

上式中,因子 $e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_L}$ 并不影响结果的对称性,故可弃去。令

$$\Delta_\alpha(S, \boldsymbol{q}) = \sum_L e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_L}\Delta_\alpha(L, S), \tag{5.17-49}$$

极易证明 $\Delta_\alpha(S, \boldsymbol{q})$ 在波矢群 $G_{\boldsymbol{q}}$ 的操作 $\{\varphi|\boldsymbol{\tau}\}$ 作用下结果为

$$\hat{P}_{\{\varphi|\tau\}}\Delta_\alpha(S, \boldsymbol{q}) = e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_N}\sum_\beta \varphi_{\alpha\beta}\Delta_\beta(S', \boldsymbol{q}), \tag{5.17-50}$$

则式(5.17-48)可化为

$$e_\alpha(S; \boldsymbol{q}, j) = \frac{1}{Ng}\sum_{\{\varphi|\tau\}}\chi^{\boldsymbol{q}j*}(\{\varphi|\boldsymbol{\tau}\})\hat{P}_{\{\varphi|\tau\}}\Delta_\alpha(S, \boldsymbol{q}). \tag{5.17-51}$$

在上式的求和中,只需就 $G_{\boldsymbol{q}}$ 对平移群的陪集代表进行。

$\Delta_\alpha(0, \boldsymbol{q})$, $\Delta_\alpha(\tau, \boldsymbol{q})$, $\alpha = x, y, z$.

对于 Γ 点,

$$\left.\begin{aligned} \Delta_\alpha(0, \Gamma) &= \sum_L \Delta_\alpha(L, 0), \\ \Delta_\alpha(\tau, \Gamma) &= \sum_L \Delta_\alpha(L, \tau). \end{aligned}\right\} \tag{5.17-52}$$

对于 X_1 点,

$$\left.\begin{aligned} \Delta_\alpha(0, X) &= \sum_L \exp(-i\boldsymbol{X}_1 \cdot \boldsymbol{R}_L)\Delta_\alpha(L, 0), \\ \Delta_\alpha(\tau, X) &= \sum_L \exp(-i\boldsymbol{X}_1 \cdot \boldsymbol{R}_L)\Delta_\alpha(L, \tau). \end{aligned}\right\} \tag{5.17-53}$$

而对 L_1 点,

$$\left.\begin{aligned} \Delta_\alpha(0, L) &= \sum_{L'} \exp(-i\boldsymbol{L}_1 \cdot \boldsymbol{R}_{L'})\Delta_\alpha(L', 0), \\ \Delta_\alpha(\tau, L) &= \sum_{L'} \exp(-i\boldsymbol{L}_1 \cdot \boldsymbol{R}_{L'})\Delta_\alpha(L', \tau). \end{aligned}\right\} \tag{5.17-54}$$

这里我们用 0 与 τ 分别表示 $S = 1$ 与 $S = 2$，即表示位于 (5.17-56)式所示的 $\boldsymbol{r}_1$ 和 $\boldsymbol{r}_2$ 的两个原子.

在表 5.17-1 中列出了以上所有的 $\Delta_\alpha(S, \boldsymbol{q})$ 在波矢群元素操作作用下,按式(5.17-50)计算所得的结果.

由式(5.17-51)知,根据表 5.17-1 所列的 $\Delta_\alpha(S, \boldsymbol{q})$ 的变换性质,可以得到如下结果.

对于 Γ_{15}, 得到三个本征矢,即

$$\Delta_\alpha(0, \Gamma) + \Delta_\alpha(\tau, \Gamma), \quad \alpha = x, y, z.$$

从这个结果可以看出,在这种正则模式里,原胞内的两个原子的振动有着相同的位相,所以这实际上是 Γ 点的零频声学模,

$$\omega(\Gamma_{15}) = 0.$$

而对于 Γ'_{25}, 得到的三个本征矢为

$$\Delta_\alpha(0, \Gamma) - \Delta_\alpha(\tau, \Gamma), \quad \alpha = x, y, z,$$

即原胞内的两个原子振动位相相反,是为光学声子.

对于 $X^{(1)}$, 得到的两个基矢分别为 $\Delta_x(0, X_1)$ 和 $\Delta_x(\tau, X_1)$.

表 5.17-1 $\Delta_\alpha(S,\Gamma)$，$\Delta_\alpha(S,X_1)$ 和 $\Delta_\alpha(S,L_1)$ 的变换性质

$R_{N_1}=\varphi^{-1}(-\tau_\varphi)-r_{S'}$，$R_{N_2}=\varphi^{-1}(\tau-\tau_\varphi)-r_{S'}$，$t_1=a\left(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$，$t_2=a\left(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}\right)$，$t_3=a\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)$

$\Delta_\alpha(S)$，$\Delta_\beta(S)$，$\Delta_\gamma(S)$ 统一用 $\alpha\beta\gamma(S)$ 表示

$\{\varphi\|\tau_\varphi\}$	R_{N_1}	R_{N_2}	Γ		X_1		L_1	
$\{\varepsilon\|0\}$	0	0	$XYZ(0)$	$XYZ(\tau)$	$XYZ(0)$	$XYZ(\tau)$	$XYZ(0)$	$XYZ(\tau)$
$\{\delta_{2x}\|0\}$	0	$-t_1$	$X\bar{Y}\bar{Z}(0)$	$X\bar{Y}\bar{Z}(\tau)$	$X\bar{Y}\bar{Z}(0)$	$X\bar{Y}\bar{Z}(\tau)$		
$\{\delta_{2y}\|0\}$	0	$-t_2$	$\bar{X}Y\bar{Z}(0)$	$\bar{X}Y\bar{Z}(\tau)$	$\bar{X}Y\bar{Z}(0)$	$X\bar{Y}Z(\tau)$		
$\{\delta_{2z}\|0\}$	0	$-t_3$	$\bar{X}\bar{Y}Z(0)$	$\bar{X}\bar{Y}Z(\tau)$	$\bar{X}\bar{Y}Z(0)$	$XY\bar{Z}(\tau)$		
$\{\sigma_{4x}\|0\}$	0	$-t_3$	$\bar{X}Z\bar{Y}(0)$	$\bar{X}Z\bar{Y}(\tau)$	$\bar{X}Z\bar{Y}(0)$	$X\bar{Z}Y(\tau)$		
$\{\sigma_{4x}^{-1}\|0\}$	0	$-t_2$	$\bar{X}\bar{Z}Y(0)$	$\bar{X}\bar{Z}Y(\tau)$	$\bar{X}\bar{Z}Y(0)$	$XZ\bar{Y}(\tau)$		
$\{\sigma_{4y}\|0\}$	0	$-t_1$	$\bar{Z}\bar{Y}X(0)$	$\bar{Z}\bar{Y}X(\tau)$				
$\{\sigma_{4y}^{-1}\|0\}$	0	$-t_3$	$Z\bar{Y}\bar{X}(0)$	$Z\bar{Y}\bar{X}(\tau)$				
$\{\sigma_{4z}\|0\}$	0	$-t_3$	$Y\bar{X}\bar{Z}(0)$	$Y\bar{X}\bar{Z}(\tau)$				
$\{\sigma_{4z}^{-1}\|0\}$	0	$-t_1$	$\bar{Y}X\bar{Z}(0)$	$\bar{Y}X\bar{Z}(\tau)$				
$\{\rho_{xy}\|0\}$	0	$-t_3$	$\bar{Y}\bar{X}Z(0)$	$\bar{Y}\bar{X}Z(\tau)$				
$\{\rho_{x\bar{y}}\|0\}$	0	0	$YXZ(0)$	$YXZ(\tau)$			$YXZ(0)$	$YXZ(\tau)$
$\{\rho_{xz}\|0\}$	0	$-t_2$	$\bar{Z}Y\bar{X}(0)$	$\bar{Z}Y\bar{X}(\tau)$				
$\{\rho_{x\bar{z}}\|0\}$	0	0	$ZYX(0)$	$ZYX(\tau)$			$ZYX(0)$	$ZYX(\tau)$
$\{\rho_{yz}\|0\}$	0	$-t_1$	$X\bar{Z}\bar{Y}(0)$	$X\bar{Z}\bar{Y}(\tau)$	$X\bar{Z}\bar{Y}(0)$	$X\bar{Z}\bar{Y}(\tau)$		
$\{\rho_{y\bar{z}}\|0\}$	0	0	$XZY(0)$	$XZY(\tau)$	$XZY(0)$	$XZY(\tau)$	$XZY(0)$	$XZY(\tau)$

续表 5.17-1

$\{\varphi\|\boldsymbol{\tau}_\varphi\}$	$\boldsymbol{R}_{N_1}$	$\boldsymbol{R}_{N_2}$	Γ		X_1		L_1	
$\{\delta_{3xyz}\|0\}$	0	0	$ZXY(0)$	$ZXY(\tau)$			$ZXY(0)$	$ZXY(\tau)$
$\{\delta^{-1}_{3xyz}\|0\}$	0	0	$YZX(0)$	$YZX(\tau)$			$YZX(0)$	$YZX(\tau)$
$\{\delta_{3\bar{x}\bar{y}z}\|0\}$	0	$-\boldsymbol{t}_1$	$\bar{Z}X\bar{Y}(0)$	$\bar{Z}X\bar{Y}(\tau)$				
$\{\delta^{-1}_{3\bar{x}\bar{y}z}\|0\}$	0	$-\boldsymbol{t}_2$	$Y\bar{Z}\bar{X}(0)$	$Y\bar{Z}\bar{X}(\tau)$				
$\{\delta_{3\bar{x}y\bar{z}}\|0\}$	0	$-\boldsymbol{t}_3$	$Z\bar{X}\bar{Y}(0)$	$Z\bar{X}\bar{Y}(\tau)$				
$\{\delta^{-1}_{3\bar{x}y\bar{z}}\|0\}$	0	$-\boldsymbol{t}_1$	$\bar{Y}\bar{Z}X(0)$	$\bar{Y}\bar{Z}X(\tau)$				
$\{\delta_{3x\bar{y}\bar{z}}\|0\}$	0	$-\boldsymbol{t}_2$	$\bar{Z}\bar{X}Y(0)$	$\bar{Z}\bar{X}Y(\tau)$				
$\{\delta^{-1}_{3x\bar{y}\bar{z}}\|0\}$	0	$-\boldsymbol{t}_3$	$\bar{Y}Z\bar{X}(0)$	$\bar{Y}Z\bar{X}(\tau)$				
$\{i\|\boldsymbol{\tau}\}$	0	0	$\bar{X}\bar{Y}\bar{Z}(\tau)$	$\bar{X}\bar{Y}\bar{Z}(0)$	$\bar{X}\bar{Y}\bar{Z}(\tau)$	$\bar{X}\bar{Y}\bar{Z}(0)$	$\bar{X}\bar{Y}\bar{Z}(\tau)$	$\bar{X}\bar{Y}\bar{Z}(0)$
$\{\rho_x\|\boldsymbol{\tau}\}$	$-\boldsymbol{t}_1$	0	$\bar{X}YZ(\tau)$	$\bar{X}YZ(0)$	$\bar{X}YZ(\tau)$	$\bar{X}YZ(0)$		
$\{\rho_y\|\boldsymbol{\tau}\}$	$-\boldsymbol{t}_2$	0	$X\bar{Y}Z(\tau)$	$X\bar{Y}Z(0)$	$\bar{X}Y\bar{Z}(\tau)$	$X\bar{Y}Z(0)$		
$\{\rho_z\|\boldsymbol{\tau}\}$	$-\boldsymbol{t}_3$	0	$XY\bar{Z}(\tau)$	$XY\bar{Z}(0)$	$\bar{X}\bar{Y}Z(\tau)$	$XY\bar{Z}(0)$		
$\{\delta_{4x}\|\boldsymbol{\tau}\}$	$-\boldsymbol{t}_3$	0	$X\bar{Z}Y(\tau)$	$X\bar{Z}Y(0)$	$\bar{X}Z\bar{Y}(\tau)$	$X\bar{Z}Y(0)$		
$\{\delta^{-1}_{4x}\|\boldsymbol{\tau}\}$	$-\boldsymbol{t}_2$	0	$XZ\bar{Y}(\tau)$	$XZ\bar{Y}(0)$	$\bar{X}\bar{Z}Y(\tau)$	$XZ\bar{Y}(0)$		
$\{\delta_{4y}\|\boldsymbol{\tau}\}$	$-\boldsymbol{t}_1$	0	$ZY\bar{X}(\tau)$	$ZY\bar{X}(0)$				

$\{\delta_{4y}^{-1}\|\boldsymbol{\tau}\}$	$-t_3$	0	$\bar{Z}YX(\tau)$	$\bar{Z}YX(0)$				
$\{\delta_{4z}\|\boldsymbol{\tau}\}$	$-t_2$	0	$\bar{Y}XZ(\tau)$	$\bar{Y}XZ(0)$				
$\{\delta_{4z}^{-1}\|\boldsymbol{\tau}\}$	$-t_1$	0	$Y\bar{X}Z(\tau)$	$Y\bar{X}Z(0)$				
$\{\delta_{2xy}\|\boldsymbol{\tau}\}$	$-t_3$	0	$YX\bar{Z}(\tau)$	$YX\bar{Z}(0)$				
$\{\delta_{2x\bar{y}}\|\boldsymbol{\tau}\}$	0	0	$\bar{Y}\bar{X}\bar{Z}(\tau)$	$\bar{Y}\bar{X}\bar{Z}(0)$			$\bar{Y}\bar{X}\bar{Z}(\tau)$	$\bar{Y}\bar{X}\bar{Z}(0)$
$\{\delta_{2xyz}\|\boldsymbol{\tau}\}$	$-t_2$	0	$Z\bar{Y}X(\tau)$	$Z\bar{Y}X(0)$				
$\{\delta_{2x\bar{z}}\|\boldsymbol{\tau}\}$	0	0	$\bar{Z}\bar{Y}\bar{X}(\tau)$	$\bar{Z}\bar{Y}\bar{X}(0)$			$\bar{Z}\bar{Y}\bar{X}(\tau)$	$\bar{Z}\bar{Y}\bar{X}(0)$
$\{\delta_{2yz}\|\boldsymbol{\tau}\}$	$-t_1$	0	$\bar{X}ZY(\tau)$	$\bar{X}ZY(0)$	$\bar{X}ZY(\tau)$	$\bar{X}ZY(0)$		
$\{\delta_{2y\bar{z}}\|\boldsymbol{\tau}\}$	0	0	$\bar{X}\bar{Z}\bar{Y}(\tau)$	$\bar{X}\bar{Z}\bar{Y}(0)$	$\bar{X}\bar{Z}\bar{Y}(\tau)$	$\bar{X}\bar{Z}\bar{Y}(0)$	$\bar{X}\bar{Z}\bar{Y}(\tau)$	$\bar{X}\bar{Z}\bar{Y}(0)$
$\{\sigma_{6xyz}\|\boldsymbol{\tau}\}$	0	0	$\bar{Y}\bar{Z}\bar{X}(\tau)$	$\bar{Y}\bar{Z}\bar{X}(0)$			$\bar{Y}\bar{Z}\bar{X}(\tau)$	$\bar{Y}\bar{Z}\bar{X}(0)$
$\{\sigma_{6xyz}^{-1}\|\boldsymbol{\tau}\}$	0	0	$\bar{Z}\bar{X}\bar{Y}(\tau)$	$\bar{Z}\bar{X}\bar{Y}(0)$			$\bar{Z}\bar{X}\bar{Y}(\tau)$	$\bar{Z}\bar{X}\bar{Y}(0)$
$\{\sigma_{6\bar{x}\bar{y}z}\|\boldsymbol{\tau}\}$	$-t_1$	0	$Z\bar{X}Y(\tau)$	$Z\bar{X}Y(0)$				
$\{\sigma_{6\bar{x}\bar{y}z}^{-1}\|\boldsymbol{\tau}\}$	$-t_2$	0	$\bar{Y}ZX(\tau)$	$\bar{Y}ZX(0)$				
$\{\sigma_{6\bar{x}y\bar{z}}\|\boldsymbol{\tau}\}$	$-t_3$	0	$\bar{Z}XY(\tau)$	$\bar{Z}XY(0)$				
$\{\sigma_{6\bar{x}y\bar{z}}^{-1}\|\boldsymbol{\tau}\}$	$-t_1$	0	$YZ\bar{X}(\tau)$	$YZ\bar{X}(0)$				
$\{\sigma_{6x\bar{y}\bar{z}}\|\boldsymbol{\tau}\}$	$-t_2$	0	$ZX\bar{Y}(\tau)$	$ZX\bar{Y}(0)$				
$\{\sigma_{6x\bar{y}\bar{z}}^{-1}\|\boldsymbol{\tau}\}$	$-t_2$	0	$Y\bar{Z}X(\tau)$	$Y\bar{Z}X(0)$				

5.17.4 金刚石的正则振动模式

现在以金刚石为例，具体讨论布里渊区内对称性较高的 Γ，X_1 和 L_1 点的正则振动模. 在直角坐标中

$$\boldsymbol{\Gamma}=(0,0,0),\quad \boldsymbol{X}_1=\frac{2\pi}{a}(1,0,0),$$

$$\boldsymbol{L}_1=\frac{\pi}{a}(1,1,1). \tag{5.17-55}$$

金刚石原胞中包含两个原子，分别处于

$$\boldsymbol{r}_1=(0,0,0),\quad \boldsymbol{r}_2=\boldsymbol{\tau}=\frac{a}{4}(1,1,1). \tag{5.17-56}$$

金刚石的对称操作已在表 5.15-1 中列出，表 5.17-2 列出上述三个对称点的 χ^{Δ}（即 $T_r\Delta$），同时列出其对波矢群的不可约表示的简约结果. 我们看到，简约的结果都是可允许表示的直接和，与前面介绍的本征矢按 $G_{\boldsymbol{q}}$ 的可允许表示变换相符.

对于金刚石，可以按式（5.17-49）式组成 6 个 $\Delta_\alpha(S,\boldsymbol{q})$，即

表 5.17-2 金刚石型结构波矢 Γ，X_1 和 L_1 的 χ^{Δ} 及其按波矢群不可约表示的简约，$t_3=a\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)$

Γ		X_1		L_1	
$\{\varphi\|\boldsymbol{\tau}_\varphi\}$	χ^{Δ}	$\{\varphi\|\boldsymbol{\tau}_\varphi\}$	χ^{Δ}	$\{\varphi\|\boldsymbol{\tau}_\varphi\}$	χ^{Δ}
$\{\varepsilon\|0\}$	6	$\{\varepsilon\|0\}$	6	$\{\varepsilon\|0\}$	6
$\{\delta_{3xyz}\|0\}$	0	$\{\delta_{2x}\|0\}$	-2	$\{\delta_{3xyz}\|0\}$	0
$\{\delta_{2x}\|0\}$	-2	$\{\delta_{2x}\|\boldsymbol{t}_3\}$	2	$\{\delta_{2x\bar{y}}\|\boldsymbol{\tau}\}$	0
$\{\delta_{4x}\|\boldsymbol{\tau}\}$	0	$\{\delta_{2yz}\|\boldsymbol{\tau}\}$	0	$\{i\|\boldsymbol{\tau}\}$	0
$\{\delta_{2xy}\|\boldsymbol{\tau}\}$	0	$\{\delta_{2y\bar{z}}\|\boldsymbol{\tau}\}$	0	$\{\sigma_{6xyz}\|\boldsymbol{\tau}\}$	0
$\{i\|\boldsymbol{\tau}\}$	0	$\{\rho_{yz}\|0\}$	2	$\{\rho_{x\bar{y}}\|0\}$	2
$\{\sigma_{6xyz}\|\boldsymbol{\tau}\}$	0	$\{\rho_{y\bar{z}}\|\boldsymbol{t}_3\}$	-2		
$\{\rho_x\|\boldsymbol{\tau}\}$	0				
$\{\sigma_{4x}\|0\}$	-2				
$\{\rho_{xy}\|0\}$	2				
$\Delta=D(\Gamma_{15})\oplus D(\Gamma'_{25})$		$\Delta=D(X^{(1)})\oplus D(X^{(3)})\oplus D(X^{(4)})$		$\Delta=D(L^{(1+)})\oplus D(L^{(2-)})\oplus D(L^{(3+)})\oplus D(L^{(3-)})$	

表 5.17-3 L_1 点不可约表示的特征标

类	$L^{(1\pm)}$	$L^{(2\pm)}$	$L^{(3\pm)}$
$\{\varepsilon\|0\}$	1	1	2
$\{\delta_{3xyz}\|0\}$	1	1	-1
$\{\delta_{2x\bar{y}}\|\boldsymbol{\tau}\}$	1	-1	0
$\{i\|\boldsymbol{\tau}\}$	±1	±1	±2
$\{\sigma_{6xyz}\|\boldsymbol{\tau}\}$	±1	±1	∓1
$\{\rho_{x\bar{y}}\|\boldsymbol{\tau}\}$	±1	∓1	0

考虑到 $\boldsymbol{X}_1=\frac{2\pi}{a}(1,0,0)$，可知属于 $X^{(1)}$ 的是纵向振动模式，对应于在 X 点简并在一起的纵向光学模 LO 和纵向声学模 LA.

对于 $X^{(3)}$，得到的两个基矢为 $\Delta_y(0, X_1)+\Delta_z(\tau, X_1)$ 和 $\Delta_z(0, X_1)+\Delta_y(\tau, X_1)$，因而是二度简并的横向声学模 TA.

对于 $X^{(4)}$，得到的两个基矢为 $\Delta_y(0, X_1)-\Delta_z(\tau, X_1)$ 和 $\Delta_z(0, X_1)-\Delta_y(\tau, X_1)$，因而是二度简并的横向光学模 TO.

同理可以得到属于 $L^{(3-)}$ 的是二度简并的横向光学模，属于 $L^{(3+)}$ 的是横向声学模.而属于 $L^{(1+)}$ 与$L^{(2-)}$ 的是纵向模式，其一为 LA，另一为 LO. 在金刚石的情形 $L^{(1+)}$ 是 LA，$L^{(2-)}$ 是 LO；而对锗，硅的情形，却由于力常数的不同而恰巧相反，$L^{(1+)}$ 是 LO，$L^{(2-)}$ 是 LA.

§ 5.18 晶体红外吸收与拉曼散射的选择定则

在第二章里已经指出，对于跃迁过程，选择定则决定于积分 $\langle f|\hat{o}|i\rangle$ 是否为零，这里 $|i\rangle$，$|f\rangle$ 分别代表体系的初态与终态，而 $\hat{o}$ 则为导致跃迁的微扰算符. 当体系具有一定的对称性时，利用群论方法可以确定跃迁是许可的还是禁戒的.

设 $|i\rangle$，$|f\rangle$ 及 $\hat{o}$ 分别属于体系所具有的对称性群的表示 D^i，D^f 及 D^o，则只有当直接乘积

$$D^{i*}\otimes D^o\otimes D^f$$

中包含不变表示时，矩阵元才不为零，跃迁是许可的，否则是禁戒的。如 D^i，D^f 与 D^o 都是不可约表示，许可跃迁要求 $D^{i*}\otimes D^f$ 中包含不可约表示 D^o；如果上述各表示是可约的，则要求 $D^{i*}\otimes D^f$ 与 D^o 包含同一不可约分量。

在上节关于晶格振动正则模式对称性讨论的基础上，我们可以讨论晶体中与声子有关的跃迁过程的选择定则。我们具体讨论在第二章已提及的红外吸收和拉曼散射过程。

在这两种光学过程中，晶体系统的初态与终态波函数在绝热近似下可写为

$$\left.\begin{aligned}|i\rangle &= |n\rangle|0\rangle_e,\\ |f\rangle &= |n'\rangle|0\rangle_e,\end{aligned}\right\} \tag{5.18-1}$$

其中 $|0\rangle_e$ 代表体系电子波函数，除与所有电子的坐标（用 $\{\boldsymbol{r}_\mu\}$ 代表）有关外，还与所有离子的坐标 $\{\boldsymbol{R}_\nu\}$ 有关。$\boldsymbol{n}$ 及 $\boldsymbol{n}'$ 为体系初态与终态总声子数，这里为简单计用来标记体系的晶格振动波函数。在跃迁过程中，电子波函数不发生变化，设均处于基态 $|0\rangle_e$。

对于红外吸收过程，$\hat{O}$ 为晶体偶极矩算符，而在拉曼散射的情形，则是晶体极化率算符 $\hat{\alpha}$。

以下我们分别讨论晶格振动波函数与微扰算符的对称性。

5.18.1 振动波函数 $|\boldsymbol{n}\rangle$ 的对称性

在上一节里我们引入了复数正则坐标 $Q(\boldsymbol{q}, j\lambda)$。通常，为了使晶格振动量子化，采用如下实数坐标：

$$\begin{aligned}\xi(\boldsymbol{q}, j\lambda) = &\frac{1}{2}\left[Q(\boldsymbol{q}, j\lambda) + Q(-\boldsymbol{q}, j\lambda)\right]\\ &+ \frac{i}{2\omega(\boldsymbol{q}, j)}\left[\dot{Q}(\boldsymbol{q}, j\lambda) - \dot{Q}(-\boldsymbol{q}, j\lambda)\right].\end{aligned} \tag{5.18-2}$$

利用广义坐标 ξ 与广义动量 p 之间的关系

$$p(\boldsymbol{q}, j\lambda) = \dot{\xi}(\boldsymbol{q}, j\lambda), \tag{5.18-3}$$

则可将经典的哈密顿量写成

$$H = \sum_{\boldsymbol{q}, j, \lambda} \frac{1}{2}\left[p(\boldsymbol{q}, j\lambda)^2 + \omega^2(\boldsymbol{q}, j)\xi(\boldsymbol{q}, j\lambda)^2\right], \tag{5.18-4}$$

而ξ也满足谐振子方程

$$\ddot{\xi}(\boldsymbol{q}, j\lambda) + \omega^2(\boldsymbol{q}, j)\xi(\boldsymbol{q}, j\lambda) = 0. \qquad (5.18\text{-}5)$$

应用量子力学中的算符关系

$$p(\boldsymbol{q}, j\lambda) = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\xi(\boldsymbol{q}, j\lambda)}, \qquad (5.18\text{-}6)$$

便得到体系晶格振动的薛定谔方程

$$\left\{\sum_{\boldsymbol{q},j,\lambda}\frac{1}{2}\left[-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial\xi(\boldsymbol{q}, j\lambda)^2} + \omega^2(\boldsymbol{q}, j)\xi(\boldsymbol{q}, j\lambda)^2\right] - E\right\} \times \chi(\{\xi\}) = 0, \qquad (5.18\text{-}7)$$

这里用χ代表体系晶格振动波函数，$\{\xi\}$表示所有正则坐标$\xi(\boldsymbol{q}, j\lambda)$的集合. χ可以写成总共$3nN$个以$\xi(\boldsymbol{q}, j\lambda)$为变量的谐振子波函数$\chi_a[\xi(\boldsymbol{q}, j\lambda)]$的乘积，$\chi_a$则满足量子力学的谐振子方程

$$\frac{1}{2}\left\{-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial\xi(\boldsymbol{q}, j\lambda)^2} + \omega^2(\boldsymbol{q}, j)\xi(\boldsymbol{q}, j\lambda)^2 - 2\varepsilon_a[n(\boldsymbol{q}, j\lambda)]\right\}\chi_a[\xi(\boldsymbol{q}, j\lambda)] = 0, \qquad (5.18\text{-}8)$$

$$\varepsilon_a[n(\boldsymbol{q}, j\lambda)] = \left[n(\boldsymbol{q}, j\lambda) + \frac{1}{2}\right]\hbar\omega(\boldsymbol{q}, j), \qquad (5.18\text{-}9)$$

$n(\boldsymbol{q}, j\lambda)$代表以$(\boldsymbol{q}, j\lambda)$标记的正则模式激发的声子数，

$$E = \sum_a \varepsilon_a = \sum_{\boldsymbol{q},j,\lambda}\left[n(\boldsymbol{q}, j\lambda) + \frac{1}{2}\right]\hbar\omega(\boldsymbol{q}, j). \qquad (5.18\text{-}10)$$

通常假定，在波矢群$G_{\boldsymbol{q}}$的操作作用下，实数正则坐标具有与动力学矩阵本征矢$\boldsymbol{e}(\boldsymbol{q}, j\lambda)$同样的变换性质，即

$$\hat{P}_{\{\varphi|\boldsymbol{t}\}}\xi(\boldsymbol{q}, j\lambda) = \sum_{\lambda'} D(\boldsymbol{q}^j)(\{\varphi|\boldsymbol{t}\})_{\lambda'\lambda}\xi(\boldsymbol{q}, j\lambda'), \qquad (5.18\text{-}11)$$

式中$\{\varphi|\boldsymbol{t}\}$为波矢群$G_{\boldsymbol{q}}$的元素. 而在晶体空间群的一般操作$\{\varphi_g|\boldsymbol{t}_g\}$作用下，则按空间群不可约表示$D({}^*\boldsymbol{q}^j)$变换，

$$\hat{P}_{\{\varphi_g|\boldsymbol{t}_g\}}\xi(\boldsymbol{q}_\sigma, j\lambda) = \Sigma D({}^*\boldsymbol{q}^j)(\{\varphi_g|\boldsymbol{t}_g\})_{\tau\lambda',\sigma\lambda}\xi(\boldsymbol{q}_\tau, j\lambda') \qquad (5.18\text{-}12)$$

这里$\boldsymbol{q}_\sigma$与$\boldsymbol{q}_\tau$属同一波矢量${}^*\boldsymbol{q}$.

根据第二章中介绍过的谐振子波函数的变换性质，可以证明，在空间群的操作作用下，体系总的振动波函数$\chi(\{\xi\})$按表示$D^{(n)}$

变换，

$$D^{(n)} = [D(^*\boldsymbol{q}_1^{j_1})]_{(n_1)} \otimes [D(^*\boldsymbol{q}_2^{j_2})]_{(n_2)} \times \otimes \cdots \otimes [D(^*\boldsymbol{q}_p^{j_p})]_{(n_p)}, \qquad (5.18\text{-}13)$$

其中 $^*\boldsymbol{q}_i (i = 1, 2, \cdots, p)$ 遍及所有的波矢量，n 为体系的声子总数，n_i 为属于 $D(^*\boldsymbol{q}_i^{j_i})$ 的所有正则模式的声子数之和，

$$n = \sum_{i=1}^{p} n_i. \qquad (5.18\text{-}14)$$

式(5.18-13)中的下标 (n_i) 代表不可约表示 $D(^*\boldsymbol{q}_i^{j_i})$ 的 n_i 次对称幂. 对称幂的特征标与对应的不可约表示特征标之间的关系，如 § 2.14 中的有关公式所示.

5.18.2 偶极矩算符的对称性和红外吸收选择定则

如以红外电磁辐射入射晶体，辐射场与晶格振动的作用可引起声子激发，光子能量转化为晶格振动能量，从而导致红外吸收.

取外加辐射场的标势 ϕ 与矢势 $\boldsymbol{A}$ 为

$$\phi = 0, \quad \nabla \cdot \boldsymbol{A} = 0. \qquad (5.18\text{-}15)$$

设

$$\boldsymbol{A} = \boldsymbol{A}_0 \exp[i(\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r} - \omega t)] \qquad (5.18\text{-}16)$$

对应于入射的平面电磁波，而 $\boldsymbol{k}$ 即光子波矢. 通常光子波矢很小，以致实际上往往可近似地认为 $\boldsymbol{k} = 0$.

对于晶体这一包含大量电子与离子的体系，在上述辐射场作用下，哈密顿量为

$$\begin{aligned} H(\{\boldsymbol{r}\}, \{\boldsymbol{R}\}, t) = & \sum_{\mu} \frac{1}{2m}\left(\boldsymbol{p}_\mu - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2 \\ & + \sum_{\nu} \frac{1}{2M_\nu}\left(\boldsymbol{P}_\nu + \frac{eZ_\nu}{c}\boldsymbol{A}\right)^2 \\ & + \frac{1}{2}\left[\sum_{\nu \neq \nu'} \frac{Z_\nu Z_{\nu'} e^2}{|\boldsymbol{R}_\nu - \boldsymbol{R}_{\nu'}|} + \sum_{\mu \neq \mu'} \frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_\mu - \boldsymbol{r}_{\mu'}|} \right. \\ & \left. - \sum_{\mu\nu} \frac{Z_\nu e^2}{|\boldsymbol{r}_\mu - \boldsymbol{R}_\nu|}\right]. \end{aligned} \qquad (5.18\text{-}17)$$

上式中，$\boldsymbol{r}_\mu$, $\boldsymbol{R}_\nu$ 分别代表电子与离子的位置，m 为电子质量，M_ν 为位于 $\boldsymbol{R}_\nu$ 的离子质量，$Z_\nu e$ 为其电荷，电子电荷为 $(-e)$，$\boldsymbol{p}_\mu$ 和 $\boldsymbol{P}_\nu$ 分别为不存在外场时电子和离子的动量。略去H中 $\boldsymbol{A}$ 的二次项，可将上式改写为

$$H = H_0 + H',$$

其中

$$\begin{aligned} H_0 = & \sum_\mu \frac{1}{2m}\boldsymbol{p}_\mu^2 + \sum_\nu \frac{1}{2M_\nu}\boldsymbol{P}_\nu^2 \\ & + \frac{1}{2}\left[\sum_{\nu\neq\nu'} \frac{Z_\nu Z_{\nu'} e^2}{|\boldsymbol{R}_\nu - \boldsymbol{R}_{\nu'}|} + \sum_{\mu\neq\mu'} \frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_\mu - \boldsymbol{r}_{\mu'}|} \right. \\ & \left. - \sum_{\mu\nu} \frac{Z_\nu e^2}{|\boldsymbol{r}_\mu - \boldsymbol{R}_\nu|}\right], \end{aligned} \tag{5.18-18}$$

$$H' = -\sum_\mu \frac{e}{mc}\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{p}_\mu + \sum_\nu \frac{Z_\nu e}{M_\nu c}\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{P}_\nu, \tag{5.18-19}$$

H_0 正是不存在外场时体系的哈密顿量.

利用算符代换

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{p} &\to \frac{\hbar}{i}\nabla_r, \\ \boldsymbol{P} &\to \frac{\hbar}{i}\nabla_R, \end{aligned}\right\} \tag{5.18-20}$$

可得薛定谔方程

$$\hat{H}_0\Psi = E_T\Psi, \tag{5.18-21}$$

其在绝热近似下的解 Ψ 可写为

$$\Psi = F(\{\boldsymbol{r}\},\{\boldsymbol{R}\})\chi(\{\boldsymbol{R}\}) \equiv |0\rangle_e|n\rangle, \tag{5.18-22}$$

F 及 χ 分别为电子波函数和晶格振动波函数，

$$E_T = E_e + E \tag{5.18-23}$$

为体系总能量，E_e 为电子能量.

根据微扰理论，单位时间内的跃迁几率取决于矩阵元

$$\left\langle f\left|\sum_\nu e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_\nu}\boldsymbol{A}_0\cdot\left(\frac{e}{mc}\sum_\alpha \boldsymbol{p}_{\nu\alpha} - \frac{Z_\nu e}{M_\nu c}\boldsymbol{P}_\nu\right)\right| i\right\rangle_{\{\boldsymbol{r}\},\{\boldsymbol{R}\}}$$

$$= \boldsymbol{A}_0\cdot\sum_\nu e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_\nu}\left\langle n'\right| < 0|\frac{e}{mc}\sum_\alpha \boldsymbol{p}_\alpha$$

$$-\frac{Z_\nu e}{M_\nu c}\boldsymbol{P}_\nu|0\rangle_{\{r\}}|n\rangle_{\{\boldsymbol{R}\}},\tag{5.18-24}$$

上式中的右下角代表对电子坐标$\{\boldsymbol{r}\}$与离子坐标$\{\boldsymbol{R}\}$的积分.在得到上式时,我们粗略地将电子处的矢势代之以离子处的矢势,下标α则用来区分同一离子附近的不同电子.

由于

$$\left.\begin{aligned}\boldsymbol{p}_{\nu\alpha}&=m\frac{d}{dt}\boldsymbol{r}_{\nu\alpha},\\ \boldsymbol{P}_\nu&=M_\nu\frac{d}{dt}\boldsymbol{R}_\nu,\end{aligned}\right\}\tag{5.18-25}$$

所以

$$\begin{aligned}&\frac{e}{m}\sum_\alpha\boldsymbol{p}_{\nu\alpha}-\frac{Z_\nu l}{M_\nu}\boldsymbol{P}_\nu\\ &=\frac{d}{dt}\left(\sum_\alpha e\boldsymbol{r}_{\nu\alpha}-Z_\nu e\boldsymbol{R}_\nu\right)\\ &=\frac{d}{dt}\left[\sum_\alpha e(\boldsymbol{r}_{\nu\alpha}-\boldsymbol{R}_\nu^{(0)})-Z_\nu e(\boldsymbol{R}_\nu-\boldsymbol{R}_\nu^{(0)})\right]\\ &\equiv\frac{d}{dt}\boldsymbol{\mu}_\nu.\end{aligned}\tag{5.18-26}$$

在上式最后,我们引进了

$$\boldsymbol{\mu}_\nu\equiv\sum_\alpha e(\boldsymbol{r}_{\nu\alpha}-\boldsymbol{R}_\nu^{(0)})-Z_\nu e(\boldsymbol{R}_\nu-\boldsymbol{R}_\nu^{(0)}),\tag{5.18-27}$$

$\boldsymbol{R}_\nu^{(0)}$为第ν个离子的平衡位置. 为简单计,如设晶体为布喇菲格子,则$\boldsymbol{R}_\nu^{(0)}$即可看作第ν个原胞的位矢,而$\boldsymbol{\mu}_\nu$即为晶格中第ν个原胞的偶极矩. 由量子力学中的关系

$$\frac{d}{dt}\boldsymbol{\mu}_\nu=\frac{i}{\hbar}[\hat{H},\boldsymbol{\mu}_\nu],\tag{5.18-28}$$

可得

$$\begin{aligned}&\left\langle f\left|\frac{d}{dt}\boldsymbol{\mu}_\nu\right|i\right\rangle_{\{r\},\{\boldsymbol{R}\}}\\ &=\frac{i}{\hbar}(E_{n'}-E_n)\langle n'|\langle 0|\boldsymbol{\mu}_\nu|0\rangle_{\{r\}}|n\rangle_{\{\boldsymbol{R}\}}\end{aligned}$$

$$= i\omega_{n'n}\langle n'|\langle 0|\boldsymbol{\mu}_\nu|0\rangle_{\{r\}}|n\rangle_{\{R\}}, \tag{5.18-29}$$

其中应用了

$$\hat{H}|f\rangle = \hat{H}|n'\rangle|0\rangle = (E_e + E_{n'})|f\rangle,$$
$$\hat{H}|i\rangle = \hat{H}|n\rangle|0\rangle = (E_e + E_n)|i\rangle,$$

及

$$\omega_{n'n} = (E_{n'} - E_n)/\hbar, \tag{5.18-30}$$

即入射光子的角频.

由于一般 $\boldsymbol{k}$ 较小，在式(5.18-24)的指数因子中，可以将 $\boldsymbol{R}_\nu$ 代之以 $\boldsymbol{R}_\nu^{(0)}$，于是当引进矢量和

$$\boldsymbol{\mu}_\nu(\boldsymbol{k}, \{\boldsymbol{R}\}) = \sum_\nu e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_\nu^{(0)}}\langle 0|\boldsymbol{\mu}_\nu|0\rangle_{\{r\}} \tag{5.18-31}$$

后，式(5.18-24)可写成

$$\frac{1}{c}\boldsymbol{A}_0\cdot\langle n'|\boldsymbol{\mu}_\nu(\boldsymbol{k}, \{\boldsymbol{R}\})|n\rangle_{\{R\}}. \tag{5.18-32}$$

在式(5.18-31)中，$\langle 0|\boldsymbol{\mu}_\nu|0\rangle$ 既直接通过式(5.18-27)，又通过电子波函数而依赖于离子位置. 不难看出，$\boldsymbol{\mu}_\nu(\boldsymbol{k}, \{\boldsymbol{R}\})$ 具有布洛赫矢量的性质，并且波矢就是入射光子的波矢 $\boldsymbol{k}$.

式(5.18-27)说明，$\boldsymbol{\mu}_\nu$ 是一极矢，如果设电子波函数 $F(\{\boldsymbol{r}\}, \{\boldsymbol{R}\})$ 在空间群元素 $\{\varphi|\boldsymbol{t}\}$ 作用下按

$$\hat{P}_{\{\varphi|t\}}F(\{\boldsymbol{r}\}, \{\boldsymbol{R}\}) = F(\{\boldsymbol{r}\}, \{\varphi|t\}^{-1}\{\boldsymbol{R}\})$$

变换，则 $\boldsymbol{\mu}_\nu(\boldsymbol{k}, \{\boldsymbol{R}\})$ 作为算符，其变换性质也与极矢相同，即

$$\hat{P}_{\{\varphi|t\}}\hat{\mu}_\beta(\boldsymbol{k}, \{\boldsymbol{R}\})\hat{P}^{-1}_{\{\varphi|t\}}$$
$$= \sum_\alpha D^v(\varphi)_{\alpha\beta}\hat{\mu}_\alpha(\boldsymbol{k}, \{\varphi|\boldsymbol{t}\}^{-1}\{\boldsymbol{R}\}), \tag{5.18-33}$$

这里 $\hat{\mu}_\alpha$ 代表 $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ 的 α 分量，而 $D^v(\varphi)$ 则为以 (x, y, z) 为基矢的转动 φ 的表示，在金刚石型等立方晶体的情形下就是 Γ_{15}. 与式(5.17-30)相比，$D^v_{\alpha\beta} = \varphi_{\beta\alpha}$. 下面即以金刚石为例进行具体的讨论.

这时 Γ_{15} 是不可约表示，且由于 $\{\boldsymbol{R}\}$ 作为所有离子位置的集合，在对称操作作用下的结果应该是等价的. 因此，式 (5.18-33) 说明，偶极跃迁算符 $\boldsymbol{\mu}_\nu(\boldsymbol{k}, \{\boldsymbol{R}\})$ 即应按不可约表示 Γ_{15} 变换.

为了看出红外吸收过程与牵涉到的声子对称性的关系，将 $\boldsymbol{\mu}_\nu(\boldsymbol{k},\{\boldsymbol{R}\})$ 用正则坐标 $\xi(\boldsymbol{q},j\lambda)$ 展开，保留到二级项，得

$$
\begin{aligned}
\boldsymbol{\mu}_\nu(\boldsymbol{k},\{\boldsymbol{R}\}) &= \boldsymbol{\mu}_\nu(\boldsymbol{k},\{\xi\}) \\
&= \boldsymbol{M}^{(0)}(\boldsymbol{k}) + \sum_{\boldsymbol{q}',j',\lambda'} \boldsymbol{M}^{(1)}(\boldsymbol{k};\boldsymbol{q}',j',\lambda')\xi(\boldsymbol{q}',j'\lambda') \\
&\quad + \sum_{\boldsymbol{q}',j',\lambda'}\sum_{\boldsymbol{q}'',j'',\lambda''} \boldsymbol{M}^{(2)}(\boldsymbol{k};\boldsymbol{q}',j'\lambda';\boldsymbol{q}'',j''\lambda'') \\
&\quad \times \xi(\boldsymbol{q}',j'\lambda')\xi(\boldsymbol{q}'',j''\lambda''). \qquad (5.18\text{-}34)
\end{aligned}
$$

由于 $\boldsymbol{\mu}_\nu(\boldsymbol{k},\{\boldsymbol{R}\})$ 为一波矢为 $\boldsymbol{k}$ 的布洛赫矢量，且其分量按 Γ_{15} 变换，这就要求上式中的每一项也应具有完全相同的变换性质. $\boldsymbol{M}^{(0)}(\boldsymbol{k})$ 代表晶体的固有偶极矩，在金刚石的情形为零. 第二项虽然形式上写成对所有正则坐标的累加，但只有和 $\boldsymbol{k}$ 具有相同变换性质的 $\xi(\boldsymbol{q}',j'\lambda')$ 才出现. 因此

$$\boldsymbol{q}' = \boldsymbol{k}, \qquad (5.18\text{-}35)$$

上式表明红外吸收中的波矢守恒. 如近似地取 $\boldsymbol{k}=0$，则有贡献的正则坐标为 $\xi(\Gamma_{15},\lambda)$，$\lambda=1,2,3$. 不过上节已经指出，对金刚石 $\omega(\Gamma_{15})=0$. 可见，代表单声子过程的(5.18-34)式中的第二项，实际上对金刚石的红外吸收并无贡献.

式(5.18-34)的第三项代表双声子过程，牵涉到的是有关乘积 $\xi(\boldsymbol{q}',j'\lambda')\xi(\boldsymbol{q}'',j''\lambda'')$ 的累加. 在对称操作作用下，乘积 $\xi(\boldsymbol{q}',j'\lambda')\xi(\boldsymbol{q}'',j''\lambda'')$ 应按直接乘积 $D({}^*\boldsymbol{q}'^{j'})\otimes D({}^*\boldsymbol{q}''^{j''})$ 而变换. 根据刚才对第二项的讨论可知，只有当此直接乘积包含 Γ_{15} 时才对第三项有贡献. 换言之，第三项中实际出现的乘积 $\xi(\boldsymbol{q}',j'\lambda')\xi(\boldsymbol{q}'',j''\lambda'')$ 应满足

$$({}^*\boldsymbol{q}'j'{}^*\boldsymbol{q}''j''|\Gamma_{15}) \neq 0. \qquad (5.18\text{-}36)$$

上式还意味着 $\boldsymbol{q}'+\boldsymbol{q}''=0$，即符合跃迁波矢守恒的原则.

当然，按照式 (5.18-32)，如将晶格振动的初态 $|n\rangle$ 与终态 $|n'\rangle$ 所属表示的直接乘积 $D^{(n')*}\otimes D^{(n)}$ 按不可约表示简约，即

$$D^{(n')*}\otimes D^{(n)} = \Sigma a_{*qj} D({}^*\boldsymbol{q}^j), \qquad (5.18\text{-}37)$$

则只有当

$$a_{\Gamma_{15}} \neq 0 \qquad (5.18\text{-}38)$$

时跃迁才是许可的，即选择定则可描述为

$$\langle n'n|\Gamma_{15}\rangle \neq 0. \tag{5.18-39}$$

根据上面的讨论，作为例子，我们可以证明，在金刚石中吸收一个红外光子，产生一对分属 $L^{(1+)}$ 和 $L^{(2-)}$ 的纵向声子的跃迁是许可的.

设跃迁前晶格振动处于基态，即 $n=0$，此时 $|n\rangle$ 即属不变表示. 当同时激发一个属于具有 $L^{(1+)}$ 对称性的正则模式的声子，和一个属于具有 $L^{(2-)}$ 对称性的正则模式的声子时，终态波函数 $|n'\rangle$ 应按直接乘积 $D(^*L^{(1+)})\otimes D(^*L^{(2-)})$变换. 应用 § 5.16 介绍的方法可得

$$\begin{aligned} &D(^*L^{(1+)})\otimes D(^*L^{(2-)})\\ &= D(\Gamma_{2'})\oplus D(\Gamma_{15})\oplus D(^*X^{(1)})\oplus D(^*X^{(4)}). \end{aligned} \tag{5.18-40}$$

可见，由于上式右方包含 Γ_{15}，这种跃迁是许可的，即这一过程是红外激活的，并且已在金刚石和锗、硅晶体中得到实验证实. 相反，由于 $D(^*L^{(2-)})\otimes D(^*L^{(3-)})$ 的简约中不包含 Γ_{15}，

$$\begin{aligned} D(^*L^{(2-)})\otimes D(^*L^{(3-)}) &= D(\Gamma_{12})\oplus D(\Gamma_{15'})\oplus D(\Gamma_{25'})\\ &\oplus D(^*X^{(1)})\oplus D(^*X^{(2)})\oplus D(^*X^{(3)})\oplus D(^*X^{(4)}), \end{aligned} \tag{5.18-41}$$

因而吸收一个红外光子产生一对分属 $L^{(2-)}$ 与 $L^{(3-)}$ 的声子的跃迁是禁戒的. 但下面我们将看到，这却是一个拉曼激活的状态.

5.18.3 极化率算符的对称性与拉曼跃迁选择定则

在拉曼过程中，波矢为 $\boldsymbol{k}_1$ 的光子受到晶体的散射而转化成波矢为 $\boldsymbol{k}_2$ 的光子. 决定跃迁的是极化率算符 $\hat{\alpha}$. $\hat{\alpha}$ 与原子的位置 $\{\boldsymbol{R}\}$ 有关，并且在平移操作作用下变换性质和波矢为 $\boldsymbol{k}_1-\boldsymbol{k}_2$ 的布洛赫矢量相同，故可将其写成 $\hat{\alpha}(\boldsymbol{k}_1-\boldsymbol{k}_2,\{\boldsymbol{R}\})$. 同红外吸收的情形一样，也常可近似地认为 $\boldsymbol{k}_1=\boldsymbol{k}_2=0$. 在空间群元素作用下，$\hat{\alpha}$ 的变换性质如下:

$$\hat{P}_{\{\varphi|\boldsymbol{t}\}}\hat{\alpha}_{\gamma\delta}\hat{P}^{-1}_{\{\varphi|\boldsymbol{t}\}} = \sum_{\gamma',\delta'}\varphi_{\gamma\gamma'}\varphi_{\delta\delta'}\hat{\alpha}_{\gamma'\delta'}. \tag{5.18-42}$$

由于

$$\hat{\alpha}_{\gamma\delta} = \hat{\alpha}_{\delta\gamma}, \tag{5.18-43}$$

可知 $\hat{\alpha}$ 的分量按 D^{v} 的对称二次幂 $[D^{v}]_{(2)}$ 变换，即 $\hat{\alpha}$ 是对称的二级张量．前面已经指出，对金刚石 D^{v} 就是 Γ_{15}，因而 $\hat{\alpha}$ 的分量 $\hat{\alpha}_{\gamma\delta}$ 按 $[D(\Gamma_{15})]_{(2)}$ 变换．

类似于 $\boldsymbol{\mu}$，我们也可将 $\hat{\alpha}$ 用正则坐标展开．如取 $\boldsymbol{k}_1=\boldsymbol{k}_2=0$，且保留到展开式的二级项，则可得

$$
\begin{aligned}
\hat{\alpha}(0,\{\boldsymbol{R}\}) &= \hat{\alpha}(0,\{\xi\}) = A^{(0)}(0) \\
&+ \sum_{\boldsymbol{q}',j',\lambda'} A^{(1)}(0;\boldsymbol{q}',j'\lambda')\xi(\boldsymbol{q}',j'\lambda') \\
&+ \sum_{\boldsymbol{q}',j',\lambda'}\sum_{\boldsymbol{q}'',j'',\lambda''} A^{(2)}(0;\boldsymbol{q}',j'\lambda';\boldsymbol{q}'',j''\lambda'') \\
&\times \xi(\boldsymbol{q}',j'\lambda')\xi(\boldsymbol{q}'',j''\lambda''). \qquad (5.18\text{-}44)
\end{aligned}
$$

根据前面的论讨可知，上式右边每一项都应具有对称的二级张量的性质，按 $[D^{v}]_{(2)}$ 变换．在金刚石的情形下，

$$[D(\Gamma_{15})]_{(2)} = D(\Gamma_1)\oplus D(\Gamma_{12})\oplus D(\Gamma_{25'}), \qquad (5.18\text{-}45)$$

于是，在(5.18-44)的一级项即第二项中，只有属于 Γ_1，Γ_{12} 和 $\Gamma_{25'}$ 的正则坐标 $\xi(\Gamma_1)$，$\xi(\Gamma_{12},\lambda)$，$\lambda=1,2$ 和 $\xi(\Gamma_{25'},\lambda')$，$\lambda'=1,2,3$ 才有贡献．而对二级项有贡献的正则坐标，则要求

$$D({}^{*}\boldsymbol{q}'^{j'})\otimes D(-{}^{*}\boldsymbol{q}'^{j''}).$$

按不可约表示的简约中至少包含一个式 (5.18-45) 右边所指出的分量．

在金刚石型结构中，$\boldsymbol{q}=0$ 的光学声子具有 $\Gamma_{25'}$ 的对称性，因而对于单声子的拉曼跃迁是激活的，即可以通过拉曼散射从基态激发出一个 $\Gamma_{25'}$ 的声子．同样，根据式(5.18-41)，其右边包含 Γ_{12} 和 $\Gamma_{25'}$，因而这一双声子跃迁过程也是拉曼激活的．以上两种可能的拉曼激活过程都已在金刚石、锗和硅中得到实验的证实．总之，可以将金刚石型晶体拉曼散射的选择定则表示为

$$\langle n'n|\Gamma_i\rangle \neq 0, \qquad (5.18\text{-}46)$$

其中 Γ_i 分别代表 Γ_1，Γ_{12} 和 $\Gamma_{25'}$．

第五章习题

1．如 R 为一绕通过原点的轴 OO' 转动 φ 的操作，证明乘积

$$T(\boldsymbol{R}_n)RT(-\boldsymbol{R}_n)$$

为绕过 P 点(位矢$\boldsymbol{R}_n$的端点)的平行于OO'的轴转动φ的操作，T为平移操作.

2. 证明

$$\sum_n \exp(i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n)=N\delta_{\boldsymbol{k},0},$$

$$\sum_k \exp(i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n)=N\delta_{\boldsymbol{k}n,0},$$

N为晶体原胞数，$\boldsymbol{k}$为波矢，$\boldsymbol{R}_n$为格矢.

3. 如H为群G的不变子群，$B\in H$，证明所有满足

$$D^i(A^{-1}BA)\cdot\equiv\cdot D^i(B)$$

的元素 $A(A\in G)$ 的集合组成群——第二类小群，D^i 为H的某一不可约表示.

4. 证明不变子群某一不可约表示的核也是相应的第二类小群可允许表示的核.

5. 设 $L^{II}(\Delta_1)$ 为群G相对于不变子群H的不可约表示 Δ_1 的第二类小群，将G对 $L^{II}(\Delta_1)$ 作陪集分解，

$$G=L^{II}(\Delta_1)+A_2L^{II}(\Delta_1)+\cdots+A_fL^{II}(\Delta_1),$$

试证陪集代表 A_j 满足

$$L^{II}(\Delta_j)=A_jL^{II}(\Delta_1)A_j^{-1},$$

Δ_j 为与 Δ_1 属同一轨道的另一不可约表示，从而可得 f 即 Δ_1 所属轨道的阶.

6. $L^{II}(\Delta_3)$ 与 $L^{II}(\Delta_4)$ 为点群O相对于正则子群D_2不可约表示Δ_3与Δ_4的第二类小群，试求它们的可允许表示.

7. 试证两个子群的公共元素的集合必构成群.

8. 如 $L^{II}(\Delta_\alpha)$ 与 $L^{II}(\Delta_\beta)$ 的公共元素组成的子群M除正则子群外还包含其他的元素，试证在此情形仍满足

$$\sum_{\xi\in M}\chi^l_\alpha(\xi)^*\chi^l_\beta(\xi)=0,$$

其中χ^l_α，χ^l_β分别为基矢$\{\hat{A}_\alpha\varphi_\mu\}$与$\{\hat{A}_\beta\varphi_\mu\}$构成的子空间，对由 $L^{II}(\Delta_1)$ 可允许表示Γ诱导的群G表示特征标的贡献，$\{\varphi_\mu\}$为 $L^{II}(\Delta_1)$ 可允许表示Γ的基矢，而

$$G=L^{II}(\Delta_1)+A_2L^{II}(\Delta_1)+\cdots+A_fL^{II}(\Delta_1).$$

[提示] 将 $L^{II}(\Delta_\alpha)$ 与 $L^{II}(\Delta_\beta)$ 的可允许表示Γ_α与Γ_β分别对子群M及正则子群H作分导，比较分导系数，注意Δ_α与Δ_β不等价，可得Γ_α及Γ_β对M

的分导表示所含的分量彼此不等价.

9.证明如 $\alpha_i \boldsymbol{k} = \boldsymbol{k} + \boldsymbol{K}_h$, $\alpha_i (i = 1, 2, \cdots, g_l)$ 为波矢群中所有的转动操作,则 $\boldsymbol{k}$ 的波矢星包含的波矢数 $m = g/g_l$, g 为点群的群阶。

10.对面心立方晶体画出沿 $\Gamma \Delta X$ 轴的自由电子近似能带图，并写出相应的波函数.

11.设一二维矩形格子的原胞基矢为 $\boldsymbol{a}_1 = \boldsymbol{j}a$, $\boldsymbol{a}_2 = \boldsymbol{k}b$, 简单空间群，试求图示布里渊区边界 Z 点的空间群不可约表示.

点群操作:

α_1: yz,

α_2: $\bar{y}\bar{z}$,

α_3: $\bar{y}z$,

α_4: $y\bar{z}$.

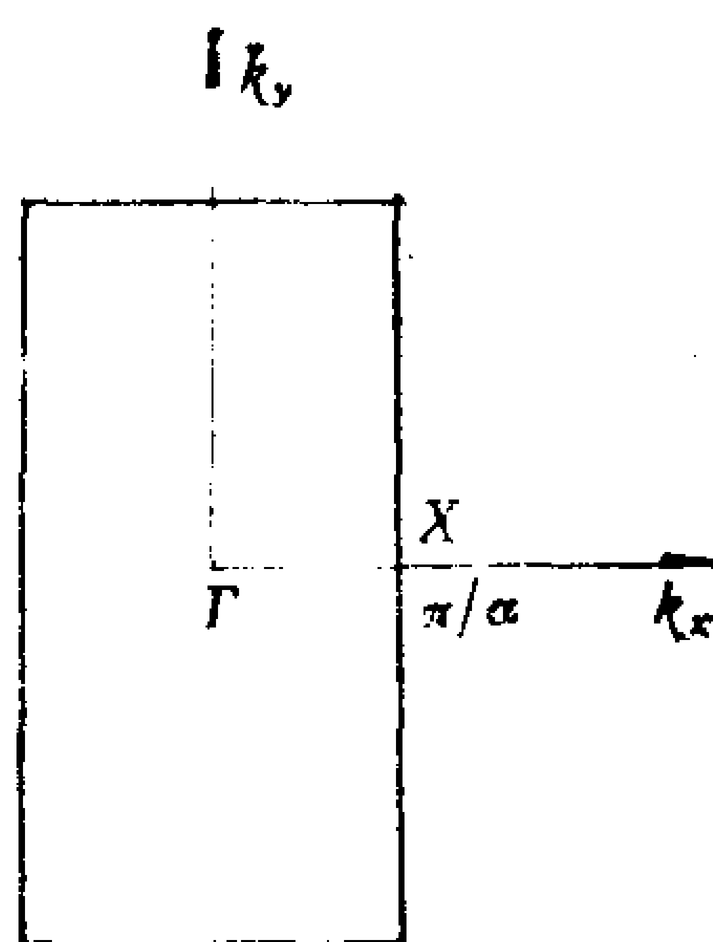


图 5.14-1

参 考 文 献

[1] J. S. Lomont, Application of Finite Groups, Academic Press, New York, 1959.

[2] J. P. Elliott and P. G. Dawber, Symmetry in Physics, Vol 1, Principles and Applications, The MacMillan Press LTD, 1979.

[3] G. Burns and A. M. Glazer, Space Group for Solid State, Scientists, Academic Press, New York, 1978.

[4] G. Burns Introduction to Group Theory with Applications, Academic Press, New York, 1977

[5] J. L. Birman, Theory of Space Groups and Infra-red and Raman Lattice Process in Insulating Crystals, Handb. Phys. XXV(2b), Light and Matter.

附　　录

一、并　　矢

（一）定义：如有二矢量 $\boldsymbol{U}, \boldsymbol{V}$，彼此间不作任何运算而将二者并列，写成 $\boldsymbol{UV}$，则称其为并矢.

（二）性质

（1）一般
$$\boldsymbol{UV} \neq \boldsymbol{VU}.$$

（2）如将并矢 $\boldsymbol{UV}$ 看作某个量，记为 $\mathbf{A} = \boldsymbol{UV}$，则 $\mathbf{A}$ 有九个分量，可排列成矩阵形式

$$\begin{pmatrix} U_xV_x & U_xV_y & U_xV_z \\ U_yV_x & U_yV_y & U_yV_z \\ U_zV_x & U_zV_y & U_zV_z \end{pmatrix}$$

其中 $U_x, U_y, U_z, V_x, V_y, V_z$ 分别为矢量 $\boldsymbol{U}, \boldsymbol{V}$ 在直角坐标系中的分量. 如 $\boldsymbol{i}, \boldsymbol{j}, \boldsymbol{k}$ 为沿坐标轴的单位矢量，则可将并矢写成

$$\begin{aligned}\mathbf{A} = \boldsymbol{UV} = & U_xV_x\boldsymbol{ii} + U_xV_y\boldsymbol{ij} + U_xV_z\boldsymbol{ik} + U_yV_x\boldsymbol{ji} \\ & + U_yV_y\boldsymbol{jj} + U_yV_z\boldsymbol{jk} + U_zV_x\boldsymbol{ki} + U_zV_y\boldsymbol{kj} \\ & + U_zV_z\boldsymbol{kk},\end{aligned}$$

其中 $\boldsymbol{ii}, \boldsymbol{ij}, \boldsymbol{ik}, \boldsymbol{ji}, \boldsymbol{jj}, \boldsymbol{jk}, \boldsymbol{ki}, \boldsymbol{kj}$ 和 $\boldsymbol{kk}$ 乃为由单位矢量构成的并矢.

（3）并矢与矢量的点乘：设有并矢 $\mathbf{A} = \boldsymbol{UV}$ 及矢量 $\boldsymbol{S}$，规定它们之间的点乘为

$$\mathbf{A} \cdot \boldsymbol{S} = (\boldsymbol{UV}) \cdot \boldsymbol{S} = \boldsymbol{U}(\boldsymbol{V} \cdot \boldsymbol{S}),$$
$$\boldsymbol{S} \cdot \mathbf{A} = \boldsymbol{S} \cdot (\boldsymbol{UV}) = (\boldsymbol{S} \cdot \boldsymbol{U})\boldsymbol{V}.$$

一般

$$\mathbf{A} \cdot \boldsymbol{S} \neq \boldsymbol{S} \cdot \mathbf{A}.$$

显然，并矢与矢量点乘的结果为一矢量.

（4）单位并矢：

$$\mathbf{I} = \boldsymbol{ii} + \boldsymbol{jj} + \boldsymbol{kk}$$

称为单位并矢．单位并矢与任何矢量的点乘仍为该矢量，

$$\mathbf{I} \cdot \boldsymbol{S} = \boldsymbol{S} \cdot \boldsymbol{I} = \boldsymbol{S}.$$

二、矩　　阵

（一）定义：由 mn 个数 $a_{ij}(i=1, 2, \cdots, m;\ j=1, 2, \cdots, n)$ 按如下方式排列成表，称为矩阵，可用 A 代表，

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & & & \vdots \\ a_{m1} & a_{m2} & \cdots & a_{mn} \end{pmatrix},$$

或简记为

$$A = (a_{ij}).$$

a_{ij} 称为矩阵元，i 代表矩阵的行，j 代表矩阵的列．如 $m=n$，则称为方阵；方阵的行数或列数称为维数．

（二）如有行、列数对应相等的二矩阵 $A=(a_{ij})$，$i=1, 2, \cdots, m$，$j=1, 2, \cdots, n$，和 $B=(b_{kl})$，$k=1, 2, \cdots, m$，$l=1, 2, \cdots, n$，则当且仅当

$$a_{ij} = b_{ij} \quad i=1, 2, \cdots, m, \quad j=1, 2, \cdots, n$$

时称二矩阵相等，写作

$$A = B.$$

（三）矩阵的基本运算：

（1）运算定义：

（i）矩阵和：设有二行、列数对应相等的矩阵 A 和 B，它们的和规定为

$$C = (c_{ij}),$$

$$c_{ij} = a_{ij} + b_{ij},$$

记作

$$C = A + B.$$

(ii) 设 α 为一数,则 α 与矩阵 $A=(a_{ij})$ 的积 αA 规定为

$$\alpha A=(\alpha a_{ij}).$$

(iii) 矩阵积：如矩阵 $A=(a_{ij})$ 的列数与矩阵 $B=(b_{kl})$ 的行数相等,设为 n, 则可规定矩阵积

$$C=AB,$$
$$C=(c_{il}),$$
$$c_{il}=\sum_{r=1}^{n}a_{ir}b_{rl}.$$

乘积矩阵 C 的行数与 A 的行数相同，而列数则与 B 的列数相同.显然,一般

$$AB\neq BA.$$

(2) 运算规律：按以上基本运算定义可得如下运算法则:

$$A+B=B+A,$$
$$A+B+C=(A+B)+C=A+(B+C),$$
$$\alpha(A+B)=\alpha A+\alpha B,$$
$$(\alpha+\beta)A=\alpha A+\beta A,$$
$$\alpha(\beta A)=(\alpha\beta)A,$$
$$\alpha(AB)=(\alpha A)B=A(\alpha B),$$
$$ABC=(AB)C=A(BC),$$
$$A(B+C)=AB+AC,$$
$$|AB|=|A|\cdot|B|,$$
$$|\alpha A|=\alpha^{n}|A|,$$

其中 α, β 为数, n 为方阵维数, $|A|$ 代表 n 维方阵的行列式.

(四) 几种特殊矩阵:

(1) 单位矩阵：如方阵 $A=(a_{ij})$ 的矩阵元满足

$$a_{ij}=\delta_{ij}\quad i,j=1,2,\cdots,n,$$

则称 A 为单位矩阵,常用 I 或 E 代表

$$I=\begin{pmatrix}1 & 0\cdots & 0\\ 0 & 1\cdots & 0\\ \vdots & & \vdots\\ 0 & 0\cdots & 1\end{pmatrix},$$

$$|I| = 1,$$

$$AI = IA = A,$$

A 为与 I 同维的方阵

（2）转置矩阵：如

$$A = (a_{ij}) \quad i = 1, 2, \cdots, m, \quad j = 1, 2, \cdots, n,$$

$$B = (b_{kl}) \quad k = 1, 2, \cdots, n, \quad l = 1, 2, \cdots, m,$$

且

$$b_{kl} = a_{lk},$$

则称 B 为矩阵 A 的转置矩阵，记为 $\tilde{A}$，

$$\tilde{A} = B.$$

转置矩阵具有如下性质

$$\tilde{\tilde{A}} = A,$$

$$(\widetilde{A + B}) = \tilde{A} + \tilde{B},$$

$$(\widetilde{\alpha A}) = \alpha \tilde{A},$$

$$(\widetilde{AB}) = \tilde{B}\tilde{A}.$$

（3）逆矩阵：设 A，B 为同维方阵，且满足

$$AB = BA = I,$$

则称 A，B 互为逆矩阵，记为

$$B = A^{-1} \text{ 或 } A = B^{-1}.$$

（i）方阵 A 具有逆矩阵的充要条件是

$$|A| \neq 0.$$

（ii）如 $A^{-1} = B = (b_{ij})$，则

$$b_{ij} = A_{ji} / |A|,$$

A_{ji} 称为矩阵 A 的元素 a_{ji} 的代数余子式。 $A_{ji} = (-1)^{i+j} |M_{ji}|$，而 M_{ji} 则为由矩阵 A 中划去第 j 行及第 i 列的元素后余下的 $(n-1)$ 维方阵的行列式，n 为方阵 B 的维数。

（iii）

$$(A^{-1})^{-1} = A,$$

$$(\tilde{A})^{-1} = (\widetilde{A^{-1}}),$$

$$(\alpha A)^{-1} = \alpha^{-1} A^{-1},$$

$$(AB)^{-1}=B^{-1}A^{-1},$$
$$|A^{-1}|=1/|A|,$$
其中 α 为不为零的数.

(4) 对角矩阵：设有方阵 $D=(d_{ij})$，且 $d_{ij}=d_i\delta_{ij}$，则称 D 为对角矩阵，

$$D=\begin{pmatrix} d_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & d_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & & & \vdots \\ 0 & & \cdots & d_n \end{pmatrix}.$$

如 $d_i\neq 0$，$i=1, 2, \cdots, n$，则D的逆矩阵 D^{-1} 为

$$D^{-1}=\begin{pmatrix} d_1^{-1} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & d_2^{-1} & \cdots & 0 \\ \vdots & & & \vdots \\ 0 & & \cdots & d_n^{-1} \end{pmatrix}.$$

(5) 对称与反对称矩阵：如

$$\tilde{A}=A,$$

则 A 为对称矩阵. 如

$$B=\tilde{A},$$

且

$$b_{ij}=-a_{ij}$$

则称 A 为反对称矩阵.

(6) 正交矩阵：如

$$\tilde{A}=A^{-1},$$

则称 A 为正交矩阵. 对正交矩阵，

$$|A|=\pm 1.$$

(7) 共轭矩阵：如

$$B=\widetilde{A^*},$$

即

$$b_{ij}=a_{ji}^*,$$

则称 B 为矩阵 $A=(a_{ij})$ 的共轭矩阵，可记为

$$B=A^{+}.$$

(8) 么正矩阵：如

$$A^{+}=A^{-1},$$

则称 A 为么正矩阵.

(i) 如 A 为么正矩阵，则 A^{-1} 也是么正矩阵.

(ii) 如 $A^{+}=A^{-1}$，$B^{+}=B^{-1}$，则 $(AB)^{+}=(AB)^{-1}$.

(iii) 如 $A^{+}=A^{-1}$，则 $|A|\cdot|A^{*}|=1$，$A^{*}=(a_{ij}^{*})$.

(9) 相似矩阵：如矩阵 C 可逆，则矩阵

$$B=C^{-1}AC.$$

称为与矩阵 A 相似. 上述由 A 到 B 的运算称为矩阵 A 的相似变换. 如 $C^{+}=C^{-1}$，则称为么正变换.

三、矢量耦合系数 $A_{m\ m_1\ m_2}^{j\ j_1\ j_2}$

$j_1=\frac{1}{2}\quad j_2=\frac{1}{2}$

m_1	m_2	$j=1$, $m=1$	$j=1$, $m=0$	$j=0$, $m=0$	$j=1$, $m=-1$
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1			
$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$		$\sqrt{\frac{1}{2}}$	$\sqrt{\frac{1}{2}}$	
$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$		$\sqrt{\frac{1}{2}}$	$-\sqrt{\frac{1}{2}}$	
$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$				1

$j_1 = 1 \quad j_2 = \frac{1}{2}$

m_1	m_2 \ j / m	$j=\frac{3}{2}$, $m=\frac{3}{2}$	$j=\frac{3}{2}$, $m=\frac{1}{2}$	$j=\frac{1}{2}$, $m=\frac{1}{2}$	$j=\frac{3}{2}$, $m=-\frac{1}{2}$	$j=\frac{1}{2}$, $m=-\frac{1}{2}$	$j=\frac{3}{2}$, $m=-\frac{3}{2}$
1	$\frac{1}{2}$	1					
1	$-\frac{1}{2}$		$\sqrt{\frac{1}{3}}$	$\sqrt{\frac{2}{3}}$			
0	$\frac{1}{2}$		$\sqrt{\frac{2}{3}}$	$-\sqrt{\frac{1}{3}}$			
0	$-\frac{1}{2}$				$\sqrt{\frac{2}{3}}$	$\sqrt{\frac{1}{3}}$	
-1	$\frac{1}{2}$				$\sqrt{\frac{1}{3}}$	$-\sqrt{\frac{2}{3}}$	
-1	$-\frac{1}{2}$						1

$j_1 = \frac{3}{2} \quad j_2 = \frac{1}{2}$

m_1	m_2 \ j / m	$j=2$, $m=2$	$j=2$, $m=1$	$j=1$, $m=1$	$j=2$, $m=0$	$j=1$, $m=0$	$j=2$, $m=-1$	$j=1$, $m=-1$	$j=2$, $m=-2$
$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	1							
$\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{2}$		$\sqrt{\frac{1}{4}}$	$\sqrt{\frac{3}{4}}$					
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$		$\sqrt{\frac{3}{4}}$	$-\sqrt{\frac{1}{4}}$					
$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$				$\sqrt{\frac{1}{2}}$	$\sqrt{\frac{1}{2}}$			
$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$				$\sqrt{\frac{1}{2}}$	$-\sqrt{\frac{1}{2}}$			
$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$						$\sqrt{\frac{3}{4}}$	$\sqrt{\frac{1}{4}}$	
$-\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$						$\sqrt{\frac{1}{4}}$	$-\sqrt{\frac{3}{4}}$	
$-\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{2}$								1

$j_1 = 2 \quad j_2 = \frac{1}{2}$

m_1	m_2 \ j	$\frac{5}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$
	m	$\frac{5}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$-\frac{5}{2}$
2	$\frac{1}{2}$	1									
2	$-\frac{1}{2}$		$\sqrt{\frac{1}{5}}$	$\sqrt{\frac{4}{5}}$							
1	$\frac{1}{2}$		$\sqrt{\frac{4}{5}}$	$-\sqrt{\frac{1}{5}}$							
1	$-\frac{1}{2}$				$\sqrt{\frac{2}{5}}$	$\sqrt{\frac{3}{5}}$					
0	$\frac{1}{2}$				$\sqrt{\frac{3}{5}}$	$-\sqrt{\frac{2}{5}}$					
0	$-\frac{1}{2}$						$\sqrt{\frac{3}{5}}$	$\sqrt{\frac{2}{5}}$			
-1	$\frac{1}{2}$						$\sqrt{\frac{2}{5}}$	$-\sqrt{\frac{3}{5}}$			
-1	$-\frac{1}{2}$								$\sqrt{\frac{4}{5}}$	$\sqrt{\frac{1}{5}}$	
-2	$\frac{1}{2}$								$\sqrt{\frac{1}{5}}$	$-\sqrt{\frac{4}{5}}$	
-2	$-\frac{1}{2}$										1

$$j_1 = \frac{5}{2} \quad j_2 = \frac{1}{2}$$

m_1	m_2 \ j, m	3 / 3	3 / 2	2 / 2	3 / 1	2 / 1	3 / 0	2 / 0	3 / −1	2 / −1	3 / −2	2 / −2	3 / −3
$\frac{5}{2}$	$\frac{1}{2}$	1											
$\frac{5}{2}$	$-\frac{1}{2}$		$\sqrt{\frac{1}{6}}$	$\sqrt{\frac{5}{6}}$									
$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$		$\sqrt{\frac{5}{6}}$	$-\sqrt{\frac{1}{6}}$									
$\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{2}$				$\sqrt{\frac{1}{3}}$	$\sqrt{\frac{2}{3}}$							
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$				$\sqrt{\frac{2}{3}}$	$-\sqrt{\frac{1}{3}}$							
$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$						$\sqrt{\frac{1}{2}}$	$\sqrt{\frac{1}{2}}$					
$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$						$\sqrt{\frac{1}{2}}$	$-\sqrt{\frac{1}{2}}$					
$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$								$\sqrt{\frac{2}{3}}$	$\sqrt{\frac{1}{3}}$			
$-\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$								$\sqrt{\frac{1}{3}}$	$-\sqrt{\frac{2}{3}}$			
$-\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{2}$										$\sqrt{\frac{5}{6}}$	$\sqrt{\frac{1}{6}}$	
$-\frac{5}{2}$	$\frac{1}{2}$										$\sqrt{\frac{1}{6}}$	$-\sqrt{\frac{5}{6}}$	
$-\frac{5}{2}$	$-\frac{1}{2}$												1

$j_1 = 3$

m_1	m_2 \ j, m	$j=\frac{7}{2}$, $m=\frac{7}{2}$	$j=\frac{7}{2}$, $m=\frac{5}{2}$	$j=\frac{5}{2}$, $m=\frac{5}{2}$	$j=\frac{7}{2}$, $m=\frac{3}{2}$	$j=\frac{5}{2}$, $m=\frac{3}{2}$	$j=\frac{7}{2}$, $m=\frac{1}{2}$
3	$\frac{1}{2}$	1					
3	$-\frac{1}{2}$		$\sqrt{\frac{1}{7}}$	$\sqrt{\frac{6}{7}}$			
2	$\frac{1}{2}$		$\sqrt{\frac{6}{7}}$	$-\sqrt{\frac{1}{7}}$			
2	$-\frac{1}{2}$				$\sqrt{\frac{2}{7}}$	$\sqrt{\frac{5}{7}}$	
1	$\frac{1}{2}$				$\sqrt{\frac{5}{7}}$	$-\sqrt{\frac{2}{7}}$	
1	$-\frac{1}{2}$						$\sqrt{\frac{3}{7}}$
0	$\frac{1}{2}$						$\sqrt{\frac{4}{7}}$
0	$-\frac{1}{2}$						
−1	$\frac{1}{2}$						
−1	$-\frac{1}{2}$						
−2	$\frac{1}{2}$						
−2	$-\frac{1}{2}$						
−3	$\frac{1}{2}$						
−3	$-\frac{1}{2}$						

$j_2 = \frac{1}{2}$

$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$
$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$-\frac{5}{2}$	$-\frac{5}{2}$	$-\frac{7}{2}$
$\sqrt{\frac{4}{7}}$ $-\sqrt{\frac{3}{7}}$							
	$\sqrt{\frac{4}{7}}$ $\sqrt{\frac{3}{7}}$	$\sqrt{\frac{3}{7}}$ $-\sqrt{\frac{4}{7}}$					
			$\sqrt{\frac{5}{7}}$ $\sqrt{\frac{2}{7}}$	$\sqrt{\frac{2}{7}}$ $-\sqrt{\frac{5}{7}}$			
					$\sqrt{\frac{6}{7}}$ $\sqrt{\frac{1}{7}}$	$\sqrt{\frac{1}{7}}$ $-\sqrt{\frac{6}{7}}$	
							1

$j_1 = 1 \quad j_2 = 1$

m_1	m_2 \ j, m	$j=2$, $m=2$	$j=2$, $m=1$	$j=1$, $m=1$	$j=2$, $m=0$	$j=1$, $m=0$	$j=0$, $m=0$	$j=2$, $m=-1$	$j=1$, $m=-1$	$j=2$, $m=-2$
1	1	1								
1	0		$\sqrt{\frac{1}{2}}$	$\sqrt{\frac{1}{2}}$						
0	1		$\sqrt{\frac{1}{2}}$	$-\sqrt{\frac{1}{2}}$						
1	−1				$\sqrt{\frac{1}{6}}$	$\sqrt{\frac{1}{2}}$	$\sqrt{\frac{1}{3}}$			
0	0				$\sqrt{\frac{2}{3}}$	0	$-\sqrt{\frac{1}{3}}$			
−1	1				$\sqrt{\frac{1}{6}}$	$-\sqrt{\frac{1}{2}}$	$\sqrt{\frac{1}{3}}$			
0	−1							$\sqrt{\frac{1}{2}}$	$\sqrt{\frac{1}{2}}$	
−1	0							$\sqrt{\frac{1}{2}}$	$-\sqrt{\frac{1}{2}}$	
−1	−1									1

$j_1 = \frac{3}{2} \quad j_2 = 1$

m_1	m_2	$j=\frac{5}{2}$, $m=\frac{5}{2}$	$\frac{5}{2}$, $\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$, $\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$, $\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$, $\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$	$\frac{5}{2}$, $-\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$, $-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$	$\frac{5}{2}$, $-\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$, $-\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$, $-\frac{5}{2}$
$\frac{3}{2}$	1	1											
$\frac{3}{2}$	0		$\sqrt{\frac{2}{5}}$	$\sqrt{\frac{3}{5}}$									
$\frac{1}{2}$	1		$\sqrt{\frac{3}{5}}$	$-\sqrt{\frac{2}{5}}$									
$\frac{3}{2}$	-1				$\sqrt{\frac{1}{10}}$	$\sqrt{\frac{2}{5}}$	$\sqrt{\frac{1}{2}}$						
$\frac{1}{2}$	0				$\sqrt{\frac{3}{5}}$	$\sqrt{\frac{1}{15}}$	$-\sqrt{\frac{1}{3}}$						
$-\frac{1}{2}$	1				$\sqrt{\frac{3}{10}}$	$-\sqrt{\frac{8}{15}}$	$\sqrt{\frac{1}{6}}$						
$\frac{1}{2}$	-1							$\sqrt{\frac{3}{10}}$	$\sqrt{\frac{8}{15}}$	$\sqrt{\frac{1}{6}}$			
$-\frac{1}{2}$	0							$\sqrt{\frac{3}{5}}$	$-\sqrt{\frac{1}{15}}$	$-\sqrt{\frac{1}{3}}$			
$-\frac{3}{2}$	1							$\sqrt{\frac{1}{10}}$	$-\sqrt{\frac{2}{5}}$	$\sqrt{\frac{1}{2}}$			
$-\frac{1}{2}$	-1										$\sqrt{\frac{3}{5}}$	$\sqrt{\frac{2}{5}}$	
$-\frac{3}{2}$	0										$\sqrt{\frac{2}{5}}$	$-\sqrt{\frac{3}{5}}$	
$-\frac{3}{2}$	-1												1

$j_1 = 2$

m_1	m_2	$j=3$, $m=3$	$j=3$, $m=2$	$j=2$, $m=2$	$j=3$, $m=1$	$j=2$, $m=1$	$j=1$, $m=1$
2	1	1					
2	0		$\sqrt{\frac{1}{3}}$	$\sqrt{\frac{2}{3}}$			
1	1		$\sqrt{\frac{2}{3}}$	$-\sqrt{\frac{1}{3}}$			
2	-1				$\sqrt{\frac{1}{15}}$	$\sqrt{\frac{1}{3}}$	$\sqrt{\frac{3}{5}}$
1	0				$\sqrt{\frac{8}{15}}$	$\sqrt{\frac{1}{6}}$	$-\sqrt{\frac{3}{10}}$
0	1				$\sqrt{\frac{6}{15}}$	$-\sqrt{\frac{1}{2}}$	$\sqrt{\frac{1}{10}}$
1	-1						
0	0						
-1	1						
0	-1						
-1	0						
-2	1						
-1	-1						
-2	0						
-2	-1						

$j_2 = 1$

3	2	1	3	2	1	3	2	3
0	0	0	−1	−1	−1	−2	−2	−3
$\sqrt{\frac{1}{5}}$	$\sqrt{\frac{1}{2}}$	$\sqrt{\frac{3}{10}}$						
$\sqrt{\frac{3}{5}}$	0	$-\sqrt{\frac{2}{5}}$						
$\sqrt{\frac{1}{5}}$	$-\sqrt{\frac{1}{2}}$	$\sqrt{\frac{3}{10}}$						
			$\sqrt{\frac{6}{15}}$	$\sqrt{\frac{1}{2}}$	$\sqrt{\frac{1}{10}}$			
			$\sqrt{\frac{8}{15}}$	$-\sqrt{\frac{1}{6}}$	$-\sqrt{\frac{3}{10}}$			
			$\sqrt{\frac{1}{15}}$	$-\sqrt{\frac{1}{3}}$	$\sqrt{\frac{3}{5}}$			
						$\sqrt{\frac{2}{3}}$	$\sqrt{\frac{1}{3}}$	
						$\sqrt{\frac{1}{3}}$	$-\sqrt{\frac{2}{3}}$	
								1

四、Hartree-Fock-Slater 方程

计入电子间的静电相互作用，可将多电子体系的哈密顿算符 $\hat{H}$ 写成

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i \nabla_i^2+\sum_i V(\boldsymbol{r}_i)+\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{r_{ij}}$$
$$=\sum_i \hat{H}_i+\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{r_{ij}}=\hat{H}_0+\hat{H}', \tag{1}$$

其中 $\hat{H}_0=\sum_i \hat{H}_i$, $\hat{H}_i=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2+V(\boldsymbol{r}_i)$ 是第 i 个电子在势场 $V(\boldsymbol{r}_i)$ 中运动的哈密顿量，$H'=\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{r_{ij}}$ 则是电子之间的库仑作用。设 $\phi_k(\boldsymbol{r}_i)$ 为第 i 个电子在 k 轨道的波函数，$\chi_\alpha(\boldsymbol{\sigma}_i)$ 为其自旋函数，则单电子波函数可写成

$$\varphi_k(i)=\phi_k(\boldsymbol{r}_i)\chi_\alpha(\boldsymbol{\sigma}_i), \tag{2}$$

这里用 i 代表第 i 个电子的空间和自旋坐标 $(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{\sigma}_i)$, $\varphi_k(i)$ 满足正一性：

$$\langle\varphi_k(i)|\varphi_l(i)\rangle=\int d\tau_i \sum_{\sigma_i}\phi_k^*(\boldsymbol{r}_i)\phi_l(\boldsymbol{r}_i)\chi_\alpha^*(\boldsymbol{\sigma}_i)\chi_\beta(\boldsymbol{\sigma}_i)$$
$$=\delta_{kl}\delta_{\alpha\beta}. \tag{3}$$

体系满足费密-狄喇克统计的行列式波函数为

$$\Phi(1,2,\cdots,N)=\frac{1}{\sqrt{N!}}\times\begin{vmatrix}\varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \cdots & \varphi_1(N)\\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & \cdots & \varphi_2(N)\\ \vdots & \vdots & & \vdots\\ \varphi_N(1) & \varphi_N(2) & \cdots & \varphi_N(N)\end{vmatrix}. \tag{4}$$

体系能量可写成

$$E=\int d\tau_1 d\tau_2\cdots d\tau_N\sum_{\sigma_1}\sum_{\sigma_2}\cdots\sum_{\sigma_N}\Phi^*\hat{H}\Phi. \tag{5}$$

由于 $\hat{H}$ 中不包含自旋变量，上式可化为

$$E=\sum_{k=1}^{N}\int\varphi_k^*(\boldsymbol{r}_1)\hat{H}_1\varphi_k(\boldsymbol{r}_1)d\tau_1$$
$$+\frac{1}{2}\sum_k\sum_l{}'\int\varphi_k^*(\boldsymbol{r}_1)\varphi_l^*(\boldsymbol{r}_2)\frac{e^2}{r_{12}}\varphi_k(\boldsymbol{r}_1)\varphi_l(\boldsymbol{r}_2)d\tau_1d\tau_2$$
$$-\frac{1}{2}\sum_k\sum_{l\ \text{自旋平行}}{}'\int\varphi_k^*(\boldsymbol{r}_1)\varphi_l^*(\boldsymbol{r}_2)\qquad(6)$$
$$\times\frac{e^2}{r_{12}}\varphi_k(\boldsymbol{r}_2)\varphi_l(\boldsymbol{r}_1)d\tau_1d\tau_2.$$

上式的第一项代表 N 个独立电子在势场中运动的能量和，第二项为电子库仑作用能，第三项为交换能.

现在由上式通过变分原理给出熟知的 Hartree-Fock 方程. 将上式对 φ_k^* 求变分，

$$\delta E=\sum_{k=1}^{N}\int d\tau_1\delta\varphi_k^*(\boldsymbol{r}_1)\Big\{\hat{H}_1\varphi_k(\boldsymbol{r}_1)$$
$$+\Big[\sum_{kl}{}'\int\frac{e^2|\varphi_l(\boldsymbol{r}_2)|^2}{r_{12}}\varphi_k(\boldsymbol{r}_1)d\tau_2$$
$$-\sum_{k/\!/l}{}'\Big(\int\frac{e^2\varphi_l^*(\boldsymbol{r}_2)\varphi_k(\boldsymbol{r}_2)}{r_{12}}d\tau_2\Big)\Big]\varphi_l(\boldsymbol{r}_1)\Big\},\qquad(7)$$

其中 $k/\!/l$ 代表 k 态与 l 态的自旋必须平行. 对正交归一化条件

$$\int\varphi_k^*(\boldsymbol{r}_1)\varphi_l(\boldsymbol{r}_1)d\tau_1=\delta_{kl},$$
$$\int\delta\varphi_k^*(\boldsymbol{r}_1)\varphi_l(\boldsymbol{r}_1)d\tau_1=0,\qquad(8)$$

利用不定乘子法得

$$H_1\varphi_k(\boldsymbol{r}_1)+\sum_l{}'\int\frac{e^2|\varphi_l(\boldsymbol{r}_2)|^2}{r_{12}}d\tau_2\varphi_k(\boldsymbol{r}_1)$$
$$-\sum_{k/\!/l}{}'\int\frac{e^2\varphi_l^*(\boldsymbol{r}_2)\varphi_k(\boldsymbol{r}_2)}{r_{12}}d\tau_2\varphi_1(\boldsymbol{r}_1)$$
$$=\sum_l\lambda_{kl}\varphi_l(\boldsymbol{r}_1),\qquad(9)$$

其中 λ_{kl} 为不定乘子. 经对角化后,可得 $\lambda_{kl}=E_l$, 上式即可化为

$$(\hat{H}_1+V_{\text{eff}})\varphi_k(\boldsymbol{r}_1)=E_k\varphi_k(\boldsymbol{r}_1),$$

式中

$$V_{\text{eff}}=\sum{}'\int\frac{e^2|\varphi_l(\boldsymbol{r}_2)|^2}{r_{12}}d\tau_2$$

$$-\sum_{k/\!/l}{}'\int\frac{e^2\varphi_l^*(\boldsymbol{r}_2)\varphi_k(\boldsymbol{r}_2)}{\varphi_k(\boldsymbol{r}_1)}d\tau_2\varphi_l(\boldsymbol{r}_1). \tag{10}$$

第一项为库仑势能,第二项为交换势能. Slater 把 V_{eff} 写成

$$V_{\text{eff}}(\boldsymbol{r}_1)=\sum\int\frac{e^2|\varphi_l(\boldsymbol{r}_2)|^2d\tau_2}{r_{12}}$$

$$-\sum_{k/\!/l}\int\frac{e^2\varphi_l^*(\boldsymbol{r}_2)\phi_k(\boldsymbol{r}_2)}{r_{12}}d\tau_2\frac{\varphi_k^*(\boldsymbol{r}_1)\varphi_l(\boldsymbol{r}_1)}{\varphi_k^*(\boldsymbol{r}_1)\varphi_k(\boldsymbol{r}_1)}. \tag{11}$$

第一项代表全体电子(包括 $k=l$ 态的电子本身)对在 $\boldsymbol{r}_1$ 处的电子的库仑势能,第二项是位于 $\boldsymbol{r}_2$ 的交换电荷密度 $\rho(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)$ 对于 $\boldsymbol{r}_1$ 处电子的作用能——交换能,而

$$\rho(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=e\sum_l\frac{\varphi_k^*(\boldsymbol{r}_1)\varphi_l^*(\boldsymbol{r}_2)\varphi_k(\boldsymbol{r}_2)\varphi_l(\boldsymbol{r}_1)}{\varphi_k^*(\boldsymbol{r}_1)\varphi_k(\boldsymbol{r}_1)}. \tag{12}$$

总的交换电荷

$$\int\rho(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)d\tau_2=e\sum_l\int\frac{\varphi_l^*(\boldsymbol{r}_2)\varphi_k(\boldsymbol{r}_2)\varphi_l(\boldsymbol{r}_1)}{\varphi_k(\boldsymbol{r}_1)}d\tau_2$$

$$=e\sum_l\frac{\varphi_l(\boldsymbol{r}_1)\delta_{kl}}{\varphi_k(\boldsymbol{r}_1)}=e. \tag{13}$$

这一数量为 $(+e)$ 的交换电荷称为交换空穴或费密空穴. Slater 认为各个状态的交换电荷密度差别不大,可用统计平均的方法来计算. 对于处在 $\varphi_k(\boldsymbol{r}_2)$ 的态,交换电荷的统计权重是

$$\frac{\varphi_k^*(\boldsymbol{r}_1)\varphi_k(\boldsymbol{r}_1)}{\sum_l\varphi_l^*(\boldsymbol{r}_1)\varphi_l(\boldsymbol{r}_1)}, \tag{14}$$

即采用平均的交换电荷密度

$$\bar{\rho}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=e\sum_{k/\!/l}$$

$$\times \sum_k \frac{\varphi_k^*(\boldsymbol{r}_1)\varphi_l^*(\boldsymbol{r}_2)\varphi_k(\boldsymbol{r}_2)\varphi_l(\boldsymbol{r}_1)}{\sum_l \varphi_l^*(\boldsymbol{r}_1)\varphi_l(\boldsymbol{r}_1)}, \tag{15}$$

可得到如下 Hartree-Fock-Slater 方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 + V(\boldsymbol{r}_1) + \sum_l \int \frac{e^2|\varphi_l(\boldsymbol{r}_2)|^2 d\tau_2}{r_{12}} - \int \frac{\sum_{k /\!/ l}\sum_l e^2\varphi_k^*(\boldsymbol{r}_1)\varphi_l^*(\boldsymbol{r}_2)\varphi_k(\boldsymbol{r}_2)\varphi_l(\boldsymbol{r}_1)}{r_{12}\sum_l \varphi_l^*(\boldsymbol{r}_1)\varphi_l(\boldsymbol{r}_1)} d\tau_2\right]\varphi_k(\boldsymbol{r}_1)$$

$$= E_k\varphi_k(\boldsymbol{r}_1). \tag{16}$$

如用自由电子的波函数

$$\varphi_k(\boldsymbol{r}_1) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\boldsymbol{k}_k\cdot\boldsymbol{r}_1},$$

$$\varphi_l(\boldsymbol{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\boldsymbol{k}_l\cdot\boldsymbol{r}_2}, \tag{17}$$

则可证明积分

$$I_{\boldsymbol{k}l} = \int \varphi_k^*(\boldsymbol{r}_1)\varphi_l^*(\boldsymbol{r}_2)\frac{e^2}{r_{12}}\varphi_k(\boldsymbol{r}_2)\varphi_l(\boldsymbol{r}_1)d\tau_2$$

$$= \frac{e^2}{V^2}\cdot\frac{4\pi}{|\boldsymbol{k}_k - \boldsymbol{k}_l|^2}, \tag{18}$$

$$I = \sum_l I_{\boldsymbol{k}l} = \frac{e^2}{V^2}\sum_l \frac{4\pi}{|\boldsymbol{k}_k - \boldsymbol{k}_l|^2}$$

$$= \frac{e^2}{V^2}\cdot\frac{V}{8\pi^3}\int\frac{4\pi}{|\boldsymbol{k}_k - \boldsymbol{k}_l|^2}d\boldsymbol{k}_l = \frac{e^2}{V^2}\cdot\frac{2}{\pi}k_{\max}F(\eta), \tag{19}$$

其中

$$F(\eta) = \frac{1}{2} + \frac{1-\eta^2}{4\eta}\ln\frac{1+\eta}{1-\eta} \tag{20}$$

$$\eta = k_k/k_{\max}, \tag{21}$$

因而交换能为

$$-e^2\frac{2}{\pi}k_{\max}F(\eta), \tag{22}$$

k_{max} 为和费米动量 P_{max} 相应的波矢. 如系统有 N 个电子，自旋向上和向下各占一半，则在以 P_{max} 为半径的球内正好容纳 N 个电子，即

$$\frac{4\pi}{3}P_{max}^3 = \frac{N}{2}\frac{h^3}{V},$$

$$P_{max} = h\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{1/3}. \tag{23}$$

如设 R 是恰好容纳一个确定自旋的电子的球半径，则

$$\frac{4\pi}{3}R^3 \cdot \frac{N}{2V} = 1,$$

$$R = \left(\frac{3V}{2\pi N}\right)^{1/3},$$

$$P_{max} = h\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{2/3} R^{-1}. \tag{24}$$

于是，Hartree-Fock 交换势能可表示为

$$-e^2\left(\frac{6}{\pi}\right)^{2/3} R^{-1} \cdot F(\eta) = -1.54\frac{e^2}{R}F(\eta). \tag{25}$$

将 $F(\eta)$ 对所有的占有态求平均，得

$$\overline{F(\eta)} = \frac{\int_0^1 \eta^2 F(\eta)d\eta}{\int_0^1 \eta^2 d\eta} = \frac{3}{4}. \tag{26}$$

平均交换能为

$$-e^2\frac{3}{h}P_{max} = -3e^2\left(\frac{3}{8\pi}\frac{N}{V}\right)^{1/3}. \tag{27}$$

当采用原子单位时，将 N/V 表示为 $\sum_k \varphi_k^*\varphi_k$，则可得到 Slater 形式的定域交换能为

$$E_{ex} = -6\left[\frac{3}{8\pi}\sum_k \varphi_k^*(\boldsymbol{r})\varphi_k(\boldsymbol{r})\right]^{1/3}. \tag{28}$$

[G e n e r a l I n f o r m a t i o n]
书名＝群论及其在物理学中的应用
作者＝谢希德　　蒋平等
页数＝４７２
ＳＳ号＝１０２５３９３０
出版日期＝１９８６年０８月第１版

四、Hartree-Fock-Slater方程

附录页